

UMSETZUNGEN VON
ALUMINIUMHYDRIDHALOGENIDEN
MIT ENAMINEN

von

Egon Kahler
aus Barzdorf

1960

UMSETZUNGEN VON
ALUMINIUMHYDROHALOGENIDEN
MIT ENAMINEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UMSETZUNGEN VON ALUMINIUMHYDRIDHALOGENIDEN MIT ENAMINEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Egon Kahler
aus Barzdorf

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter
Leitung von

Herrn Dr. D. B r e i t i n g e r

im Institut für Anorganische Chemie I der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
in der Zeit von Juli 1965 bis Januar 1968 durchge-
führt.

Herrn Professor Dr. K. B r o d e r s e n

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit
sowie für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Dr. D. B r e i t i n g e r

danke ich für die Themenstellung, für seine wertvollen
Ratschläge und für seine stete Bereitschaft, mir bei
allen Fragen helfend zur Seite zu stehen.



Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung	6
2. Darstellung der Enamine	8
3. Reaktionen der Enamine	12
4. Umsetzungen der Enamine mit Halogenalanen	20
4.1 Darstellung der Ausgangssubstanzen	20
4.2 Beeinflussung der Reaktion von Enaminen mit Halogenalanen durch verschiedene Faktoren	25
4.3 Untersuchung der Olefinabspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur	31
4.4 Quantitative Untersuchungen der Reaktion von Enaminen mit Halogenalanen	34
4.41 Versuchsdurchführung	34
4.42 Quantitative Bestimmung des gebildeten Olefins	36
4.43 Zusammenstellung der Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen	39
4.5 Bestimmung des elektrophilen Angriffspunktes des Halogenalans am Enamin	43
4.6 Mechanismen der Olefinbildung	54
4.7 Vergleich dieser Ergebnisse mit Literaturangaben	58
4.8 Umsetzung von 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen mit $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{AlDBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	60

4.9	H-NMR-Spektren	63
5.	Olefindarstellung aus Carbonylverbindungen	66
6.	Zusammenfassung	68
7.	Experimenteller Teil	69
7.1	Verwendete Geräte und Analysenmethoden	69
7.2	Darstellung der Enamine	71
7.3	Darstellung der gesättigten Amine	72
7.4	Darstellung der Halogenalane	74
7.5	Umsetzung von Enaminen mit Halogenalanen	76
7.5 ¹	Quantitative Auswertung	77
8.	Literaturverzeichnis	93

1. Einleitung und Problemstellung

In den letzten zwanzig Jahren ist die Chemie der Enamine durch eine wachsende Zahl von Arbeitskreisen systematisch erforscht worden. Da Enamine gleichzeitig nukleophile Zentren am Stickstoff- und Kohlenstoffatom besitzen, werden elektrophile Reaktionspartner gezwungen sich für Bindung an Stickstoff- oder Kohlenstoffatom zu entscheiden. Durch diese zweifache Reaktionsmöglichkeit kompliziert sich die Chemie der Enamine. Die meist unterschiedliche chemische Reaktionsfähigkeit der so entstehenden Produkte macht es dennoch relativ leicht, den Angriffspunkt des Reaktionspartners zu bestimmen.

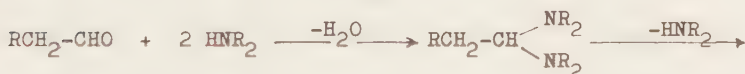
In Mercurierungsversuchen wurde auch das Quecksilber vor die Wahl der Bildung einer Quecksilber-Stickstoff- oder Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung gestellt. Der chemische Nachweis des elektrophilen Angriffspunktes erfolgte unter anderem auch durch Reduktion mit LiAlH_4 . Im Falle der N-Mercurierung sollte unter Bildung von metallischem Quecksilber und Wasserstoff das Enamin zurückgebildet werden, während bei C-Mercurierung das gesättigte Amin zu erwarten war⁶⁾. Die dabei gefundene systematische Abhängigkeit der Enaminausbeute von Reaktionszeit, Art und Menge des Halogenids mußte ihren Grund in einer Folgereaktion des freigesetzten Enamins haben. Das im Laufe der Reaktion freierwerdende Halogenid kann mit dem im Überschuß vorhandenen LiAlH_4 unter Bildung

von Halogenalanen reagieren, die wiederum als Lewis-Säuren mit dem Enamin als nucleophilem Partner reagieren können.

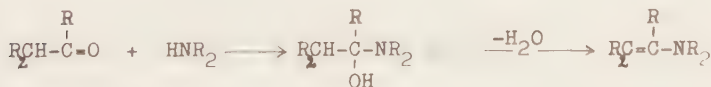
Da die Literatur über die Reaktion von Enaminen mit Halogenalanen keine eindeutige Auskunft geben konnte, sollte es Aufgabe dieser Arbeit sein, diese Reaktion näher zu untersuchen.

2. Darstellung der Enamine

Die überwiegende Zahl der denkbaren Enamine ist nach einer Methode zugänglich, nach der eine Carbonylverbindung mit einem secundären Amin unter Wasseraustritt kondensiert wird. Bei Aldehyden ⁴⁴⁾ entsteht aus der Carbonylverbindung nach folgendem Schema das N,N-Vollacetal, aus dem durch thermische Zersetzung das Enamin zugänglich ist:



Besonders bei Ketonen als Carbonylkomponenten gelingt die Wasserabspaltung aus dem N-Halbketal, wenn das Wasser durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird ²¹⁾.

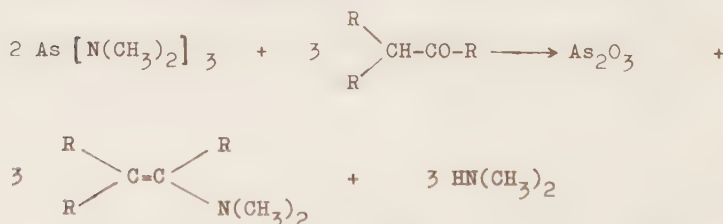


Diese Methode bedarf beim Einsatz von niedrig siedenden Komponenten oder von Partnern, deren Kondensation sterisch behindert ist, weiterer Verbesserungen. So ist es notwendig, das Reaktionswasser bei der Kondensation von Dicyclohexylamin

und Isobutyraldehyd in einer Soxhlet-Apparatur durch Calciumhydrid zu binden, während es bei der Kondensation von Diäthylamin und Diäthylacetaldehyd aus dem aminreichen azeotropen Gemisch nur durch Zugabe von Kaliumhydroxid in den Fallenteil abgeschieden werden kann ^{6,49)}.

Als Wasserfänger bei diesen Synthesen hat sich nach W. A. Withe und H. Weingarten ⁷³⁾ TiCl_4 gut bewährt, wodurch auch bei sterisch ungünstigen Bedingungen gute Ergebnisse erzielt werden. TiCl_4 wirkt durch Komplexierung zusätzlich auf die C=O - Bindung polarisierend ein. Als ebenfalls geeignet erwiesen sich die Chloride von Eisen, Aluminium, Zinn, Arsen und Antimon ⁷³⁾.

Die Einführung des Aminrestes in eine Carbonylverbindung gelingt auch sehr gut mit Dimethylaminoverbindungen des Ti(IV) ⁷³⁾ und As(III) ²⁴⁾.

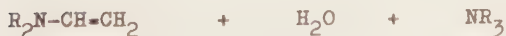
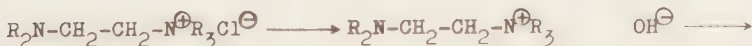


Die Reaktion verläuft exotherm und mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Sie setzt bei Raumtemperatur oder nach leichtem Erwärmen ein und verläuft in wenigen Minuten vollständig. Der größte Teil des Dimethylamins entwickelt

sich sofort, da das zunächst gebildete Aminoal wegen des α -ständigen Wasserstoffs instabil ist. Diese Methode beschränkt sich nicht auf das Tris(dimethylamino)-arsin, sondern ist auch auf analoge Reaktionen mit Tris(dialkylamino)- und Tris(diaryl-amino)-arsine übertragbar.

Über die Darstellung von Enaminen über Aminoale berichten auch P. Wittig und R. Mayer ⁷⁵⁾.

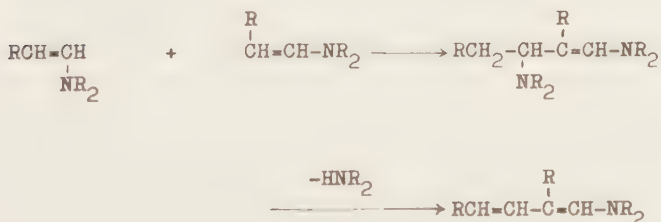
Tertiäre Vinylamine, von denen das erste und einfachste, das Dimethylvinylamin, bereits von K. H. Meyer und H. Hopf ⁴⁷⁾ durch Thermolyse von Chinolin dargestellt wurde, sind heute nach A. Lattes und M. Riviere ³³⁾ über die N-substituierten 2-Aminoalkohole zugänglich. Die Alkohole werden mit Thionylchlorid in die Chloride übergeführt, deren direkte Dehydrohalogenierung nicht gelingt. Die Chlorverbindungen werden mit Trimethylamin über die Trimethylammoniumhalogenide zu den Hydroxiden umgesetzt, deren thermische Zersetzung bei 100 °C die Vinylamine liefert:



In Ringsysteme kann die Enamin-Funktion durch Dehydrierung der entsprechenden tertiären Amine mit Quecksilber(II)-acetat eingeführt werden ^{34,36,38,39,40,41}). Die Alkylierung von Schiffschen Basen nach G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel ²⁰⁾ und die Addition von sekundären Aminen an Acetylderivate ¹⁰⁾ sind weitere Möglichkeiten zur Synthese von Enaminen.

3. Reaktionen der Enamine

Die Enamine stellen frisch destilliert farblose Flüssigkeiten dar, die sich je nach Struktur mehr oder weniger schnell verändern. Bei Zutritt von Feuchtigkeit erfolgt Hydrolyse zu Carbonylverbindung und sekundärem Amin, Einwirkung von Sauerstoff gibt Anlaß zur Autoxydation; beide Reaktionen werden durch Aufbewahrung unter Inertgas verhindert. Auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist die Selbstkondensation ⁴⁵⁾ nur durch Aufbewahrung bei tiefen Temperaturen zu unterbinden. Durch Addition zweier Moleküle Enamin entsteht ein vinyloges N,N-Vollacetal, aus dem durch Eliminierung von sekundärem Amin ein konjugiertes Dienamin entsteht, das in gleicher Weise weiterreagieren kann.

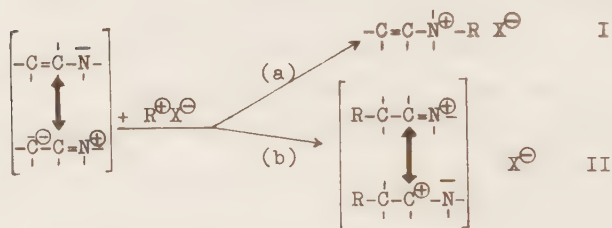


So entstehen hochpolymere Verbindungen, was an einer Gelb- bis Braunfärbung zu erkennen ist.

Wie E. L. Patmore und H. Chefetz ⁵⁹⁾ am Beispiel des Morpholino-cyclohexens zeigen konnten, entsteht beim

Erwärmen, durch p-Toluolsulfonsäure katalysiert, unter teilweiser Disproportionierung das gesättigte Amin und konjugiertes Dienamin. In Abwesenheit der Säure erfolgt diese Reaktion in geringerem Umfang. Trotzdem ist das destillierte Produkt nicht frei von gesättigtem Amin. Bei anderen Enaminen verläuft diese Reaktion wesentlich langsamer.

Mit elektrophilen Agentien können die Enamine grundsätzlich als Amine (a) oder als vinyloge Amine (b) reagieren:



Für beide Reaktionsweisen lassen sich zahlreiche Beispiele anführen.

Bei Protonierung mit Chlorwasserstoff ^{50, 54)} und Alkylierung mit Crotylbromid ^{4, 49)} sind jedoch auch Umlagerungen der zunächst gebildeten weniger stabilen En-ammoniumsalze (I) in Immoniumsalze (II) beobachtet worden. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Bildung der En-ammoniumsalze kinetisch, die der Immoniumsalze thermodynamisch kontrolliert wird. Untersuchungen darüber beschreiben G. Opitz und A. Griesinger ⁵⁰⁾, E. J. Stamhuis und W. Maas ⁶⁷⁾ sowie

J. Elguero, R. Jacquier und G. Tarrago ¹⁵⁾.

Der Ort der Protonierung läßt sich durch IR-Spektren sowie durch Umsetzungen der protonierten Verbindungen mit nucleophilen Reagenzien wie Grignard-Verbindungen ^{36, 37, 39)}, LiAlH_4 ^{36,37,39,50,74)} oder Diazomethan ⁵¹⁾ bestimmen. N-protonierte Enamine (En-ammoniumsalze) reagieren mit Grignard-Verbindungen im Sinne einer Zerewitinoff-Reaktion unter Freisetzung des Kohlenwasserstoffs, während C-protonierte Verbindungen (Immoniumsalze) analog zu Carbonylverbindungen das Carbeniat-Kohlenstoffatom an das α -Carbenium-ion anlagern.



Entsprechend reagieren auch andere Nucleophile. So liefern Metallhydride mit Immoniumsalzen die gesättigten Amine, während mit En-ammoniumsalzen unter Wasserstoffbildung die freien Enamine zurückgebildet werden. Mit Diazomethan entstehen aus En-ammoniumsalzen entweder freie Enamine oder quartäre En-ammoniumsalze, aus Immoniumchloriden dagegen die gesättigten α -Chlormethylamine. Bei Alkylierungs- oder Acylierungsreaktionen ist die Frage, ob der nucleophile Angriff am Stickstoff- oder Kohlenstoffatom erfolgt ist, am einfachsten durch Hydrolyseversuche zu beantworten. Immoniumsalze lassen sich glatt zu substituierten Carbonylverbindungen und

sekundärem Amin hydrolysieren, dagegen sind quartäre En-ammoniumverbindungen gegenüber Hydrolyse sehr beständig. Nucleophilen Reagenzien gegenüber verhalten sich C-alkylierte oder C-acylierte Enamine wie die entsprechenden C-protonierten Verbindungen. N-Alkylierung läßt sich durch Hoffmann-Abbau ⁵⁶⁾ oder Entalkylierung mit Äthanolamin ²⁷⁾ nachweisen.

Die Alkylierung der Enamine hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Struktur des Enamins, die Elektrophilie des alkylierenden Agens, sowie das Lösungsmittel und die Temperatur haben auf die Reaktionsweise entscheidenden Einfluß.

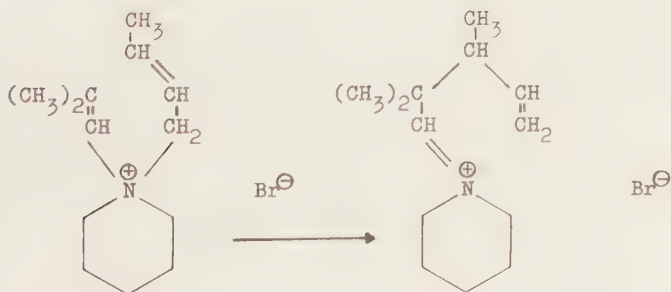
Von disubstituierten Acetaldehyden abgeleitete tertiäre Enamine reagieren mit einfachen Alkylhalogeniden (Methyl-, Äthyljodid) durchweg unter N-Alkylierung ⁵⁶⁾.

C-Alkylierung dagegen ist nur mit besonders reaktionsfähigen Halogeniden vom Allyltyp zu erreichen ^{52, 55)}.

Die dabei entstehenden Immoniumsalze ermöglichen die Synthese trisubstituierter Aldehyde.

Der Einfluß der Struktur des Enamins sowie der Elektrophilie des alkylierenden Agens auf den Ort des elektrophilen Angriffs ist deutlich zu sehen bei Alkylierung von tertiären 1-Amino-cycloalkenen ⁵⁷⁾. Während 1-Pyrrolidino-cyclohexen durch einfache Alkylierungsmittel durchweg C-alkyliert wird, ist das Verhältnis von N- zu C-Alkylierung bei 1-Pyrrolidino-cyclohepten bereits etwa 1 : 1. 1-Pyrro-

lidino-cycloocten und 1-Pyrrolidino-cyclononen werden fast nur N-alkyliert. Bei Einsatz eines aktiveren Alkylierungsmittels (Allylbromid) ist auch hier C-Alkylierung zu beobachten. C-Alkylierungen werden durch Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstanten begünstigt, was besonders bei Verwendung von Diisopropyljodid als Alkylierungsmittel zutage tritt ⁵⁷⁾. Umlagerungen von quartären En-ammoniumsalzen in Immoniumsalze treten auf, wenn Crotylbromid als alkylierendes Agens verwendet wird. Dicyclohexylaminoisobuten, das aus sterischen Gründen am Kohlenstoffatom angegriffen werden sollte, liefert nach Hydrolyse auch tatsächlich die normal alkylierte Carbonylverbindung ⁴⁹⁾. Beim Piperidinoisobuten findet man dagegen auch ein umgelagertes Produkt, dessen Anteil von Reaktionstemperatur und Zeit abhängig ist. Daraus ist zu schließen, daß zunächst eine N-Alkylierung eintritt, der, in Analogie zur Claisenschen Phenoläther-Umlagerung, eine Allyl-Umlagerung in das C-alkylierte Produkt folgt ^{4, 49)}.



Ein entsprechend umgelagertes Produkt findet man auch bei Alkylierung des 1-Pyrrolidino-cyclopentens und 1-Pyrrolidino-cyclohexens in Chloroform oder Dioxan, dagegen nicht in Acetonitril. Hier scheint das Lösungsmittel die direkte C-Alkylierung zu begünstigen.

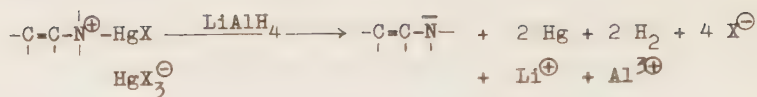
Über C-Alkylierung von Enaminen mit Alkylhalogeniden, α -Halogenäther, α -Halogenaminen oder elektrophilen Olefinen und anschließende Hydrolyse der entstehenden Immoniumverbindungen sind eine Reihe sonst schwer zugänglicher, definiert substituierter, Carbonylverbindungen zugänglich geworden ^{13, 68}).

Acylierungsreaktionen setzen immer am Kohlenstoffatom an ^{26,28,30,58,68,69}). Eine interessante Abweichung vom normalen Acylierungsverlauf ist bei Morpholinocycloalkenen gefunden worden. Bei einer Ringgröße der Carbonylkomponente $(CH_2)_{n-1}CO$ von $n=6-11$ entsteht das normale Acylierungsprodukt. Bei $n=12$ erfolgt über die bicyclische Zwischenstufe Umlagerung zu einem um zwei Kohlenstoffatome ringerweiterten Morpholinenamin. Hydrolyse dieses Enamins und Spaltung des dabei entstandenen 1,3-Diketons mit alkoholischem KOH liefern unter Ringöffnung eine Ketocarbonsäure, aus der durch Reduktion mit Hydrazin die um 12 Kohlenstoffatome verlängerte, dem acylierenden Agens zugrundeliegende Carbonsäure erhalten wird ²⁹). Die Methode ist auch zur beidseitigen Kettenverlängerung von Dicarbonsäuren geeignet.

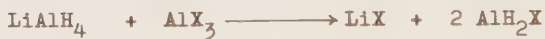
Die Mercurierung von Enaminen weist eine Analogie zur

Protonierung auf 6, 7, 8). Selbst bei sterischer Hinderung am Stickstoffatom, z. B. bei Dicyclohxylaminoisobuten, wird N-Mercurierung gefunden. Der Nachweis stützt sich einmal auf das IR-Spektrum, das mit einer bathochromen Verschiebung der C-C-Doppelbindungsbande die Bildung eines En-ammoniumsalzes ausweist, zum anderen auf die Reaktion des Addukts mit LiAlH_4 oder Kaliumformiat. Durch die Reaktion mit LiAlH_4 sollte aus N-mercurierten Verbindungen das Enamin freigesetzt werden, das nach Hydrolyse durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der gebildeten Carbonylkomponente zu identifizieren ist. Da dies im Falle des nach IR-Spektren N-mercurierten Pyrrolidinoisobutens nicht nachzuweisen ist, sondern gesättigtes tertiäres Amin gefunden wird, ist die Reaktion genauer untersucht worden. Es wird festgestellt, daß das Enamin zu mehr als 70 % nachzuweisen ist, wenn die Reaktion bei -70°C durchgeführt und das Reaktionsprodukt sofort nach Vereinigung der Komponenten durch wassergesättigten Äther hydrolysiert wird. Die Enaminausbeute verringert sich auf 31 % bzw. 13 %, wenn die Hydrolyse 15 Minuten bzw. 30 Minuten nach Reaktionsbeginn erfolgt. Die Enaminausbeute zeigt außer von der Reaktionszeit eine Abhängigkeit von der Art und Menge des Halogenids, was nur durch eine Folgereaktion des freigesetzten Enamins zu deuten ist.

Das durch die Reaktion freiwerdende Halogenid



dürfte anfangs als AlX_3 vorliegen und mit dem im Überschuß vorhandenen LiAlH_4 nach



unter Bildung von Halogenalanen reagieren. Diese können als Lewis-Säuren elektrophile Reaktionen mit den Enaminen als nucleophilen Partnern eingehen.

J. Sansoulet und Z. Welvart ⁶³⁾ berichten über die Reduktion von Piperidinenaminen zu gesättigten Aminen mit in situ aus LiAlH_4 und AlCl_3 erzeugten Chloralanen, während J. W. Lewis und P. P. Lynch ⁴²⁾ bei Pyrrolidinenaminen Olefinbildung feststellen. Olefinbildung aus den Enaminen durch Reaktion mit $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ beschreiben auch L. J. Zakharkin und L. A. Savina ⁷⁷⁾.

Es sollte nun Aufgabe dieser Arbeit sein, festzustellen, inwieweit Aminkomponente, Lösungsmittel und die Art des Halogenids Einfluß auf die Reaktion von Halogenalanen mit Enaminen haben.

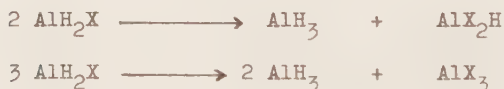
4. Umsetzung von Halogenalanen mit Enaminen

4.1 Darstellung der Ausgangssubstanzen

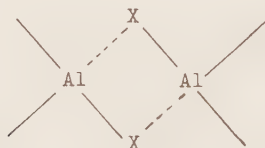
Die für die ausgeführten Untersuchungen verwendeten Enamine 1-Piperidino-cyclohexen, 1-Pyrrolidino-cyclohexen, 1-Pyrrolidino-cyclopenten und 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen wurden nach der Methode von M. E. Herr und F. W. Heyl ²¹⁾ gewonnen, wobei mit Benzol als Schleppmittel die Kondensation - zu verfolgen an der abgeschiedenen Wassermenge - bereits nach wenigen Stunden verlaufen war. Durch wiederholte Destillation unter Stickstoff erhält man die Enamine als farblose Flüssigkeiten, die zum Schutz vor Autoxydation unter Stickstoffüberdruck in einer Stickstoffbürette aufbewahrt wurden, aus der auch die Dosierung erfolgte. Um die Umsetzung der Enamine mit Halogenalanen übersichtlich, möglichst frei von unerwünschten Nebenreaktionen und damit quantitativ auswertbar zu erhalten, war es notwendig, die Halogenalane in reiner Form und in stöchiometrischen Mengen einzusetzen. Bei den bisher vorliegenden Untersuchungen ^{63, 42)} ist das Chloralan in situ aus LiAlH_4 und AlCl_3 erzeugt worden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden weiter unten einge-

hender diskutiert.

Nach E. Wiberg und Mitarbeiter ^{71, 72)} sind durch Umsetzung von ätherischen LiAlH_4 - und AlX_3 -Lösungen die Ätherate der Halogenalane zugänglich, die nach Abzug des Lösungsmittels durch Destillation zu reinigen sind. Bei Einsatz von LiAlD_4 sind analog Deuteroalane zugänglich. Je nach eingesetztem Mengenverhältnis Hydrid : Halogenid bilden sich die Halogenalane AlH_2X und AlHX_2 . Die AlH_2X -Verbindungen besitzen eine geringere thermische Stabilität und zersetzen sich während der Destillation teilweise:



Bildung und Zerfall erfolgen wahrscheinlich durch Ligandenaustausch über Brückenbindungen ⁴⁸⁾:



Die Tendenz zur Auffüllung unbesetzter d-Orbitale ist beim Aluminium so groß, daß es in kondensierter Phase praktisch nicht dreibindig auftritt. Eine Ausnahme ist das $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ²⁵⁾.

Aus Gründen der Stabilität wurden ausschließlich die Alane vom Typ AlHX_2 verwendet.

Die Möglichkeit zur Darstellung der Halogenalane sind nicht auf die Hydrierung der Aluminiumhalogenide mit LiAlH_4 beschränkt; sie gelingt auch mit AlH_3 oder HMgCl . Daneben führt die Halogenierung von Aluminiumwasserstoff zu Halogenalanen ⁴⁸⁾:



Da die Reindarstellung des $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ durch Destillation nicht in dem erforderlichen Maße gelang, nach E. Wi-berg und Mitarbeiter ^{48, 71, 72)} beträgt die Differenz zwischen Destillations- und Zersetzungstemperatur nur 5 °C, wurde folgender Weg gewählt:

Aus der stark eingeeengten ätherischen Lösung von AlHJ_2 und LiJ wurde das LiJ durch absolutes Benzol gefällt und unter Stickstoff auf einer Glasfritte abgesaugt. Der Gehalt an AlHJ_2 in der so erhaltenen klaren benzolischen Lösung wurde durch Titration mit einer eingestellten absolut benzolischen Jodlösung nach folgender Reaktion bestimmt:



Das nach Abziehen des Benzols am Hochvakuum bei etwa

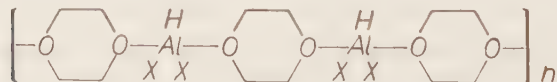
40 °C aus genau dosierter Lösung verbleibende

$\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurde so in weiteren Reaktionen eingesetzt.

Der Solvatäther ist außerordentlich fest an das Molekül gebunden und ohne Zersetzung des Moleküls nicht zu entfernen. Dagegen ist es möglich, den gebundenen Diäthyläther durch andere Äther mit größerer Nucleophilie bzw. höherem Siedepunkt über folgendes Gleichgewicht zu ersetzen ⁴⁶⁾:



Mit den auf diese Weise zugänglichen Komplexen des AlHX_2 mit Dioxan, Diäthyl-, Diisopropyl- und Di-n-butyläther wurde die Reaktion von Halogenalanen mit Enaminen im jeweiligen Äther als Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Donatorstärke des Äthers untersucht. Dioxan bildet mit Halogenalanen feste, wahrscheinlich polymere Verbindungen ^{46, 48)},



die sich in der Reihe X = Chlor, Brom, Jod zunehmend schwerer in überschüssigem Dioxan lösen.

Durch die relativ hohe Nucleophilie des Tetrahydrofurans entstehen diese Komplexe zwar sehr leicht; sie sind aber nicht sehr beständig ^{46, 48, 65)}, da mit der Zeit und insbesondere bei Temperaturerhöhung Ringöffnung eintritt, die mit zunehmender Ringspannung des Äthers leichter erfolgt.

Epoxyde reagieren bereits bei Raumtemperatur. Daher ist der Halogenalan-Tetrahydrofuran-Komplex für die folgenden Untersuchungen nicht geeignet.

4.2 Beeinflussung der Reaktion von Enaminen und

Halogenalanen durch verschiedene Faktoren

Für die Reaktion der Enamine mit Halogenalanen sollten auf der einen Seite die Elektrophilie des Alans, auf der anderen Seite die Nucleophilie des Aminrestes, sowie sterische Faktoren des Enamin-Moleküls von entscheidender Bedeutung sein.

Die nucleophile Reaktionsfähigkeit am β -Kohlenstoffatom des Enamins ergibt sich aus folgender Reaktivitätsreihe der Komponenten ⁵⁰⁾:

Pyrrolidin, Hexamethylenimin $\gg$ Piperidin $\rangle$ Morpholin
Cyclopentanon $\gg$ Cycloheptanon $\rangle$ Cyclohexanon

Bei Kombination eines 5- oder 7-Ring-Amins mit 6-Ring-
ketonen bestimmt bei Protonierungsreaktionen die Amin-
komponente den Reaktionsverlauf. Wie noch gezeigt wird,
sind beim elektrophilen Angriff von Halogenalanen an
Enaminen Abweichungen zu finden, ähnlich der Salzbildung
in 2-Stellung substituierter und unsubstituierter
 Δ^2 -Piperidine mit HClO_4 ³⁵⁾.

Die Elektrophilie des solvatisierten Halogenalans wird
einmal vom Halogen und zum anderen von der Donatorstärke
des Solvatäthers bestimmt. In Abbildung 2 sollte der

Resonanzstruktur (a) wegen geringerer p→d-π-Wechselwirkungen zwischen Brom und Aluminium höheres statistisches Gewicht zukommen als in Abbildung 1, entsprechend der wachsenden Lewis-Acidität in der Reihe

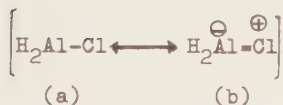


Abb. 1

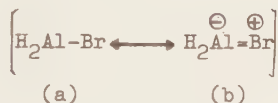


Abb. 2

Die Donatorstärke des Solvatäthers wird durch die mehr oder weniger starke Abschirmung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff durch die benachbarten Alkylgruppen bestimmt ⁶²⁾. So ist die Donatorstärke des Tetrahydrofurans durch die Fixierung der Alkylgruppen im wenig beweglichen Ringsystem wesentlich höher als im Diäthyläther mit den frei beweglichen Alkylresten. Die Donatorstärke der für diese Umsetzungen verwendeten Äther nimmt in folgender Reihenfolge zu: Diisopropyl-, Dibutyl-, Diäthyläther, Dioxan.

Die Aminkomponente beeinflusst einmal den Angriffspunkt des Halogenalans am Enamin und zum anderen den Reaktionsverlauf selbst, da das Amin die Stabilität der bei der Eliminierung gebildeten Aluminium-Stickstoff-Verbindung mitbestimmt.

Stereochemisch zeigen Pyrrolidin und Cyclopentan wie Piperidin und Cyclohexan große Ähnlichkeit, da Bindungsabstand und Bindungswinkel in der C-N-C-Gruppierung nicht wesentlich von denen der C-C-C-Gruppierung abweichen¹⁶⁾. Obwohl der Winkel im regulären Fünfeck nur wenig von dem des Tetraeders verschieden ist, hätte das Cyclopentan in der ebenen Form durch die ekliptische Anordnung der Methylengruppen eine zu große Pitzer-Spannung, so daß das Molekül auf Kosten der Winkelspannung eine leicht gewellte Form wählt. Da nun die ekliptische Anordnung der Methylengruppen nicht mehr so streng erfüllt ist, wird mit der Spannungsminderung ein Energiegewinn erzielt, der durch die erhöhte Winkelspannung zwar gemindert, aber nicht kompensiert wird. Ändert man nun die Hybridisierung an einem Kohlenstoffatom von sp^3 nach sp^2 , so werden von den ursprünglich zehn C-H-Oppositionen vier aufgehoben, womit eine Spannungsminderung und ein Energiegewinn verbunden sind. Der Übergang von sp^3 zu sp^2 - Hybridisierung ist damit begünstigt und erklärt, daß Substitutionsreaktionen an Cyclopentanderivaten leicht, Additionsreaktionen an eine exocyclische Doppelbindung dagegen schwer erfolgen. Beim 6-Ring werden gerade umgekehrte Verhältnisse gefunden. Durch die gewellte Form und die gestaffelte Anordnung der Methylengruppen ist die Pitzer-Spannung im Cyclohexan-Molekül sehr klein. Das ändert sich aber in dem Moment, in dem ein Kohlenstoffatom von der sp^3 - in die sp^2 -Hybridisierung

übergeht. Hier ist also die nucleophile Substitution behindert, während Additionen an exocyclischen Doppelbindungen leicht ablaufen.

Die gleichen Verhältnisse sind auch beim Pyrrolidin und Piperidin zu erwarten mit dem Unterschied, daß die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit benachbarten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen größer ist als die Wechselwirkung von zwei Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen beispielsweise im Cyclopentan. Das bedeutet für Pyrrolidin-Derivate, daß die Spannung und der Energieinhalt des Moleküls verkleinert werden, wenn das freie Elektronenpaar am Stickstoff in einer exocyclischen Doppelbindung fixiert werden kann. Zum Teil wird dies auch schon im Enaminmolekül erreicht, sichtbar an der geringeren Basizität des Enamins im Vergleich zum gesättigten Amin, bei dem die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der Doppelbindung wegfällt ⁶⁷⁾.

Die Fixierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in einer exocyclischen Doppelbindung kann wesentlich verstärkt werden, wenn am Stickstoff des Enaminmoleküls der Cyclohexenrest durch ein stark elektrophiles Aluminiumatom ersetzt wird, das durch die große Tendenz zur Auffüllung seiner unbesetzten d-Orbitale zur Aufnahme des Elektronenpaares prädestiniert ist.

Für das Piperidin trifft dies nicht in dem Maße zu, da

entsprechend dem Cyclohexan ein Übergang von sp^3 - in sp^2 -Hybridisierung mit einer Spannungserhöhung im Ring-system verbunden ist.

In Abbildung 3 wird die Resonanzstruktur (b) bei der Beschreibung des Pyrrolidino-aluminiumdihalogenids mehr berücksichtigt werden müssen als im Falle des Piperidino-aluminiumdihalogenids.



Abb. 3

Diese Überlegungen werden durch die IR-Spektren des 1-Pyrrolidino-cyclohexens und 1-Pyrrolidino-cyclopentens bekräftigt (Abbildungen 7 u. 8).

Wegen partieller Hydrolyse der Enamine bei der Präparation zur Aufnahme des IR-Spektrums zeigen die Spektren sowohl die Absorption der exocyclischen Doppelbindung (Keton) als auch die der endocyclischen Doppelbindung (Enamin).

Ein Vergleich zeigt, daß im 1-Pyrrolidino-cyclopenten die Absorption der cyclischen Doppelbindung bei niederen Wellenzahlen erscheint, die Bindung also schwächer ist als im 1-Pyrrolidino-cyclohexen.

Dem gegenüber ist die exocyclische Doppelbindung im Cyclo-

pentanon stärker als im Cyclohexanon, was an einer deutlichen Verschiebung der Ketonbande zu höheren Frequenzen zu sehen ist.

Die Olefinbildung durch Reaktion von Enaminen mit Halogenalanen sollte zusammenfassend durch folgende Faktoren begünstigt werden: Von der Seite des Halogenalans durch eine hohe Elektrophilie des Halogenalans und eine geringe Donatorstärke des Solvatäthers; von der Seite des Amins durch eine hohe Nucleophilie und durch sterische Verhältnisse, die die Eliminierung einer energetisch günstigen Aluminium-Stickstoff-Verbindung ermöglichen.

4.3 Untersuchung der Olefinabspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Ausführung der Untersuchungen war es zunächst wichtig zu wissen, bei welcher Temperatur die Abspaltung des Olefins aus dem von Enamin und Halogenalan gebildeten Zwischenprodukt erfolgt.

Um dies festzustellen, wurde die Zersetzungsapparatur, bestehend aus einem 50 ml Dreihalskolben, in dem das Halogenalanätherat vorgelegt wurde, einer aufgesetzten Stickstoffbürette, aus der die Dosierung des Enamins erfolgte, sowie einer Stickstoffzu- und -ableitung, direkt an einen Gaschromatographen angeschlossen. Über ein Gasprobenventil (Volumen 0,25 ml) wurden in bestimmten Zeitabständen, vom Zeitpunkt der Vereinigung von Enamin und Halogenalan an, Proben der gasförmigen Zersetzungsprodukte in den Gaschromatographen eingebracht. Für diese Untersuchung wurde das Halogenalan $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und 1-Piperidino-cyclohexen verwendet. Das Ergebnis veranschaulicht Abbildung 4.

Bei der Auswertung der Gaschromatogramme wurde allein die Signalhöhe berücksichtigt, wodurch aber das quantitative Ergebnis nicht wesentlich verändert wird.

In Abbildung 4 ist aufgetragen:

in Kurve I der zeitliche Verlauf der Temperaturerhöhung
im Reaktionsgefäß,

in Kurve II der zeitliche Verlauf der damit verbundenen
Olefinbildung.



Abbildung 4

Die Untersuchung zeigt, daß die Olefinbildung bereits im Moment der Vereinigung von Enamin und Halogenalan bei Raumtemperatur beginnt, daß aber die Hauptmenge erst bei Temperaturerhöhung entsteht mit dem Maximum im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 100 °C.

Da die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchgeführt wurde, konnte weiter festgestellt werden, daß nach Vereinigung der Komponenten schon bei Raumtemperatur der größte Teil des an das Halogenalan gebundenen Solvatäthers frei wird. Es erfolgt also zunächst ein Austausch der Donatormoleküle Äther gegen Enamin.

Eine verfeinerte Methode zur Verfolgung solcher Reaktionen beschreiben P. D. Garn und D. Anthony ¹⁷⁾.

4.4 Quantitative Untersuchungen der Reaktion von

Enaminen mit Halogenalanen

4.41 Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden unter trockenem strömendem Stickstoff durchgeführt.

Das Halogenalanätherat wurde in einem 50 ml Dreihalskolben in überschüssigem Äther gelöst und aus einer Stickstoffbürette die für das Molverhältnis 1 : 1 berechnete Menge Enamin in einem Schuß hinzugefügt. Dabei entstanden nach kurzem kräftigem Durchrühren der Mischung je nach Enamin, Halogenalan und Lösungsmittel unterschiedlich Feststoffe, homogene oder zweiphasige Lösungen. Beim Erwärmen entstand im Temperaturbereich von 80 - 100 °C in jedem Fall eine klare homogene Flüssigkeit, die bei weiterer Temperaturerhöhung bis etwa 150 °C zunehmend viskoser wurde. Das in einem Liebigkühler kondensierte Lösungsmittel und Olefin sammelten sich in einer mit Dioxan gefüllten Waschflasche. Hier nicht festgehaltene Anteile der übergelassenen Substanzen wurden in einer nachgeschalteten auf - 70 °C gekühlten-Intensivkühlfalle auskondensiert und nach Beendigung der Reaktion mit Dioxan in die Waschflasche zurückgespült. Somit entstand ein Volumen von 30 - 35 ml Dioxan, in dem durchschnittlich 300 - 1000 mg Olefin quantitativ zu bestimmen waren.

Dioxan wurde für diesen Zweck aus zwei Gründen gewählt. Einmal besitzt es bei Raumtemperatur nur einen relativ geringen Dampfdruck, was in einer strömenden Stickstoffatmosphäre wichtig ist und zum anderen stört es die Auswertung der Gaschromatogramme nicht, da die Retentionszeit für Dioxan größer ist als die der zu bestimmenden Verbindungen.

Der Pyrolyserückstand stellte in den meisten Fällen eine farblose, manchmal auch braun gefärbte zähe Masse dar, aus der nach Hydrolyse gesättigtes Amin isoliert werden konnte. Die nach dünnschichtchromatographischer Trennung geschätzten Aminmengen ergänzen sich etwa mit dem gefundenen Olefin zu hundert.

4.42 Quantitative Bestimmung des gebildeten Olefins

Das Olefin lag in einer Konzentration von 1 - 3 Gewichtsprozenten in Dioxan gelöst vor. Damit war gewährleistet, daß der Linearitätsbereich der Detektoranzeige für das Olefin nicht überschritten wurde. Das Substanzgemisch wurde an der gleichen Säule aufgetrennt, die zur Verfolgung der Olefinbildung in Abhängigkeit von der Temperatur benutzt wurde. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen entstanden schmale, scharfe Signale, die es ermöglichten, gestützt auf umfangreiche Testversuche, die Peakhöhe mit der Substanzmenge direkt in Beziehung zu setzen.

Die Bestimmung der Substanzmenge erfolgte nach der Methode der inneren Eichung ³¹⁾. Danach wird eine bekannte Menge des reinen, in der Analysesubstanz zu bestimmenden Stoffes der Lösung zugefügt. Aus der Änderung des Signals kann dann auf die ursprüngliche unbekannte Substanzmenge geschlossen werden. Um sicher zu sein, daß vor und nach der Zumischung der reinen Verbindung die gleiche Lösungsmenge (0,3 µl) in den Gaschromatographen injiziert wurde, ist der ursprünglichen Lösung ein zusätzlicher äußerer Standard in etwa der gleichen Konzentration wie die der zu bestimmenden Substanz zugemischt worden. Bei den meisten Untersuchungen wurde dafür Cyclohexan verwendet. Damit wurde erreicht,

daß der maximale Fehler bei der quantitativen Bestimmung des Olefins nicht mehr als $\pm 0,5\%$ beträgt. Abbildung 5 zeigt das Gaschromatogramm für die Olefinbestimmung der Reaktion von 1-Piperidincyclohexen mit $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.



Abbildung 5

Nach Start I folgt das Chromatogramm der Analysenlösung und zeigt bei 1 das Signal für Diäthyläther, bei 2 das

Signal für Cyclohexen. Das folgende Chromatogramm zeigt die Analysenlösung nach Zumischung des äußeren Standards Cyclohexan (Signal 3).

Die quantitative Ermittlung des Cyclohexens erfolgt nun so, daß dieser Lösung eine genau bestimmte Menge Cyclohexen hinzugefügt wird (Chromatogramm nach Start III). Die damit verbundene Signaländerung verhält sich zum ursprünglichen Signal wie die der Analysenlösung zugefügte Menge zur unbekannten Menge Cyclohexen.

Beim Einhalten der Bedingungen, geringe Konzentration der Analysensubstanz in der Analysenlösung und hohe Empfindlichkeit der Detektoranzeige, ist mit der Methode der inneren Eichung die Peakhöhe allein geeignet, ein quantitatives Ergebnis zu liefern, dessen Fehler nicht mehr als 0,5 % beträgt.

4.43 Zusammenstellung der Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen

In den Tabellen I, II und III sind die gefundenen Olefinmengen, ausgedrückt in Prozent, für die jeweilige Kombination von Enamin, Halogenalan und Donatoräther zusammengestellt. Die geringe Olefinbildung beim Einsatz von AlHJ_2 ·Dioxan ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß sich dieses Addukt in überschüssigem Dioxan auch bei erhöhter Temperatur nur schwer und unvollständig löst.

Tabelle I

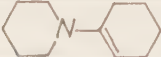
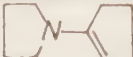
	AlHCl_2			
	Dioxan	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\right]_2\text{O}$
	33	50	65	80
	49	55	79	84
		27		46

Tabelle II

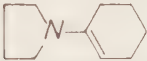
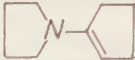
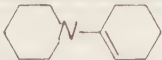
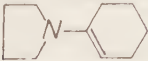
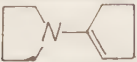
AlHBr ₂				
	Dioxan	(C ₂ H ₅) ₂ O	(C ₄ H ₉) ₂ O	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O
	37	61	66	87
	67	79	81	89
		35		41

Tabelle III

AlHJ ₂				
	Dioxan	(C ₂ H ₅) ₂ O	(C ₄ H ₉) ₂ O	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O
	-	57	78	89
	5	96	90	96
		80		86

Wie die Ergebnisse in den Tabellen zeigen, wirken sich Enamin, Halogenalan und Solvatäther auf die Olefinbildung aus. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei dem weniger elektrophilen AlHCl_2 die Olefinbildung durch den Solvatäther mehr beeinflusst wird als bei dem stärker elektrophilen AlHJ_2 .

Für die präparative Verwendung dieser Reaktion zur Überführung einer Carbonylverbindung in das Olefin können daraus wichtige Hinweise entnommen werden. Bei Verwendung von AlHCl_2 ist unbedingt ein donatorschwacher Äther als Lösungsmittel zu wählen. Wird der Angriff des Halogenalans am Enamin nicht am Stickstoff, sondern am β -Kohlenstoffatom vermutet, wie beim 1-Pyrrolidino-cyclopenten, so empfiehlt es sich, das empfindlichere, aber reaktionsfähigere AlHJ_2 einzusetzen.

Die Aminkomponente hat auf die Olefinbildung über die Bildung des Zwischenproduktes und des Endproduktes Einfluß. Sie beeinflusst entscheidend, wo der Angriff des Halogenalans erfolgt und legt damit den noch zu diskutierenden Reaktionsweg fest. Aus den bereits im Abschnitt 4.2 erwähnten Gründen besitzt die mesomere Struktur (b) in Abbildung 3 im Falle des Pyrrolidins höheres Gewicht als im Falle des Piperidins. Die damit verbundene größere Stabilität des Endproduktes begünstigt die Abspaltung des Olefins aus den Komplexen von Halogenalan und Pyrrolidinenamin, was durch die Er-

gebnisse in den Tabellen I, II, III auch bestätigt wird.

Die günstigsten Bedingungen für eine allgemeine Verwendung der Reaktion zur Überführung einer Carbonylverbindung in das Olefin werden am Ende des experimentellen Teils zu einer Arbeitsvorschrift zusammengefaßt.

4.5 Bestimmung des elektrophilen Angriffspunktes des

Halogenalans am Enamin

Um den Ort des elektrophilen Angriffs des Halogenalans am Enamin festzustellen, wurden von den in Diäthyläther sich bildenden Addukten IR-Spektren angefertigt.

Für N-Metallierung sollte sich die Lage der Doppelbindung nicht ändern oder zu niederen Frequenzen verschoben werden, während bei C-Metallierung eine Verschiebung zu höheren Frequenzen zu erwarten ist (6,35,36,39,53,56).

Aus der Lage der Doppelbindungsabsorption der Enamin-Halogenalan-Addukte in den aufgenommenen Spektren ist zu entnehmen, daß der Angriff des Halogenalans im Falle des 1-Piperidino-cyclohexens und des 1-Pyrrolidino-cyclohexens am Stickstoff, im Falle des 1-Pyrrolidino-cyclopentens am β -Kohlenstoffatom erfolgt.

Eine Ausnahme macht das 1-Piperidino-cyclohexen·AlHBr₂-Addukt. Hier tritt im IR-Spektrum sowohl die zu höheren als auch zu niederen Frequenzen verschobene Doppelbindungsbande auf. Daraus ist zu schließen, daß nebeneinander C- und N-metalliertes Addukt entstehen.

Der Angriff des Halogenalans am Enamin läßt sich auch vom Standpunkt der harten bzw. weichen Säuren und Basen diskutieren (60, 64).

Das angreifende Halogenalan, das in Analogie zu AlH₃

und AlX_3 ⁶⁴⁾ eine harte Säure darstellt, wird sich die Stelle der Enamin-Molekel aussuchen, die ebenfalls als hart anzusehen ist. Ein polarisiertes Olefin ist aber im Vergleich zum Amin zweifellos eine weichere Base, es sei denn, die Nucleophilie am Stickstoff und Kohlenstoff wird durch die Bildung einer starken $\text{N}=\text{C}$ -Bindung wie im 1-Pyrrolidino-cyclopenten grundlegend geändert.

Die in jedem Fall zu beobachtende Verschiebung der Al-H-Schwingung zu niederen Frequenzen zeigt, daß der Donatoräther durch den stärkeren Donator Enamin ersetzt worden ist⁶⁶⁾. Die Donorelektronen vermindern die effektive Kernladungszahl des Aluminiums, was mit einer Schwächung der relativen Elektronegativität des Akzeptors und damit Lockerung der Al-H-Bindung verbunden ist.

Die zusätzliche Aufspaltung der Al-H-Schwingung im 1-Pyrrolidino-cyclohexen $\cdot\text{AlHJ}_2$ (Abb. 17) und im 1-Pyrrolidino-cyclopenten $\cdot\text{AlHJ}_2$ (Abb. 21), die innerhalb einer Zeit von etwa zwei Stunden verschwindet, kann auf eine Koordinationsänderung am Aluminiumatom zurückgeführt werden. Da das Elektronenpaar am Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom der genannten Enamine durch die bereits diskutierten sterischen Verhältnisse zur Bildung von Donator-Akzeptor-Komplexen weniger zur Verfügung steht, erfolgt der Austausch der Donatormoleküle - Solvatäther gegen Enamin - langsamer. Im dabei zu durch-

laufenden Übergangszustand, in dem der Solvatäther noch nicht verdrängt, das Enamin aber bereits am Aluminium koordiniert ist, besitzt das Aluminiumatom eine höhere Koordinationszahl, die sich in dem zeitlich begrenzten Auftreten der Al-H-Bande bei noch niederen Frequenzen zu erkennen gibt.

Über eine ähnliche Aufspaltung der Al-H-Schwingung durch eine unterschiedliche Koordination am Aluminium berichten W. Marconi, A. Mazzei, S. Cucinella und M. Greco ⁴⁶⁾.

Die Abbildungen 6 bis 28 zeigen die IR-Spektren der unter der Abbildung angegebenen Verbindung:



Abb. 6 1-Piperidino-cyclohexen



Abb. 7 1-Pyrrolidino-cyclohexen

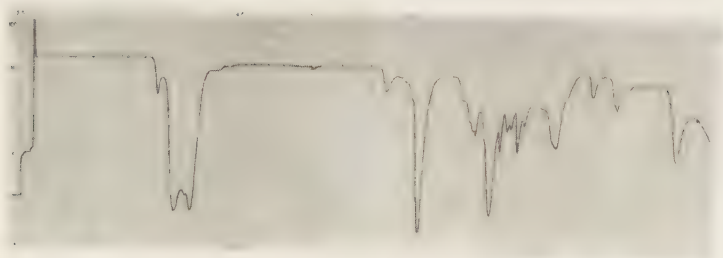


Abb. 8 1-Pyrrolidino-cyclopenten

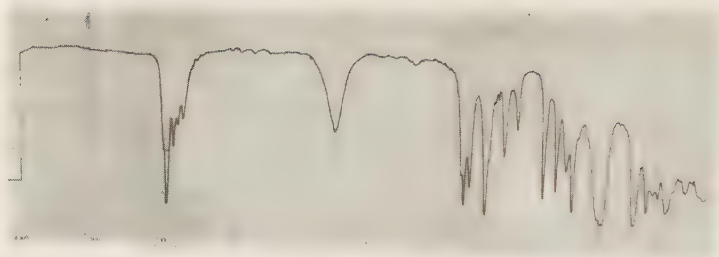


Abb. 9 $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

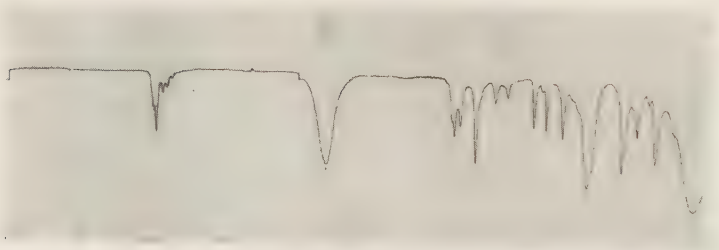


Abb. 10 $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

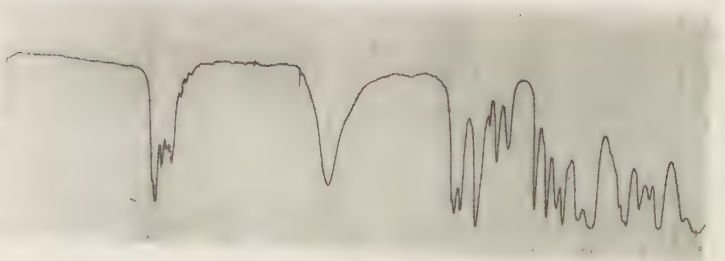


Abb. 11 $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

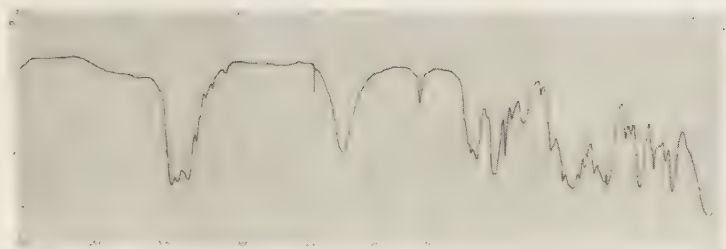


Abb. 12 1-Piperidino-cyclohexen·AlHCl₂



Abb. 13 1-Piperidino-cyclohexen·AlHBr₂

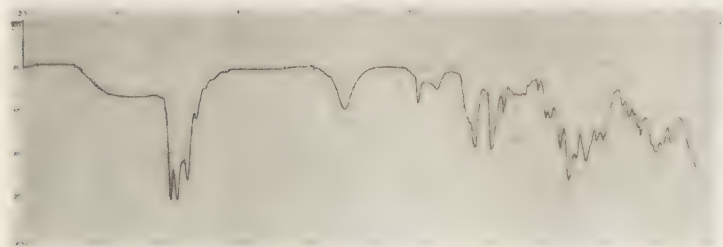


Abb. 14 1-Piperidino-cyclohexen·AlHJ₂

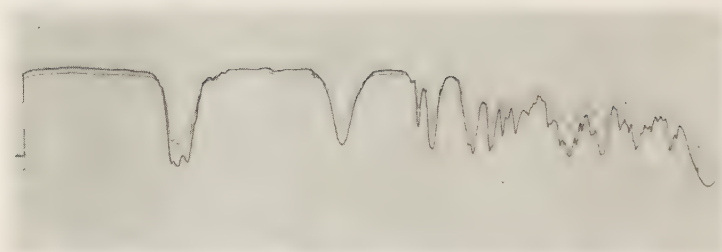


Abb. 15 1-Pyrrolidino-cyclohexen·AlHCl₂

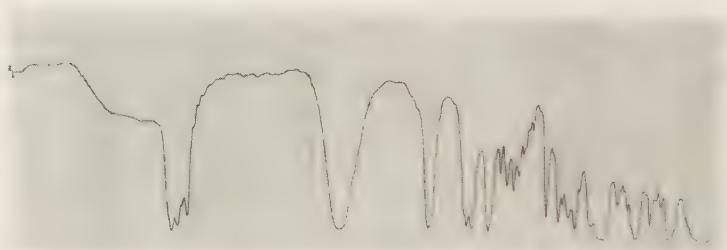


Abb. 16 1-Pyrrolidino-cyclohexen·AlHBr₂



Abb. 17 1-Pyrrolidino-cyclohexen·AlHJ₂

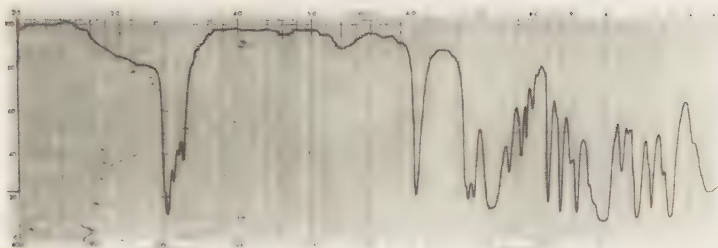


Abb. 18 1-Pyrrolidino-cyclohexen·AlDBr₂

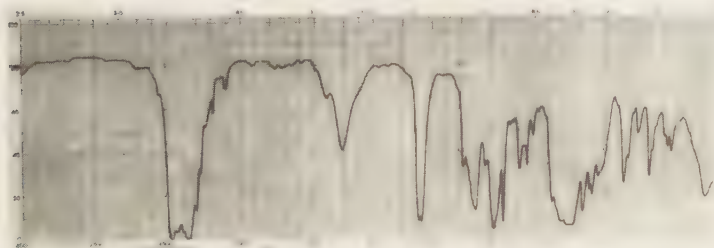


Abb. 19 1-Pyrrolidino-cyclopenten·AlHCl₂

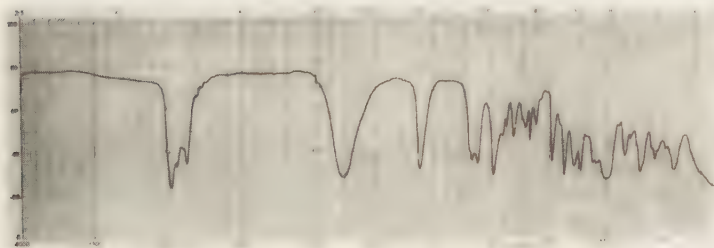


Abb. 20 1-Pyrrolidino-cyclopenten·AlHBr₂

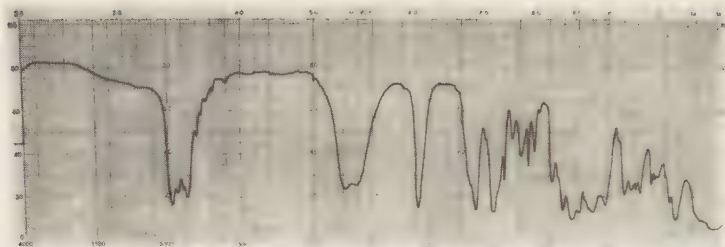


Abb. 21 1-Pyrrolidino-cyclopenten·AlHJ₂
(sofort nach Präparation)

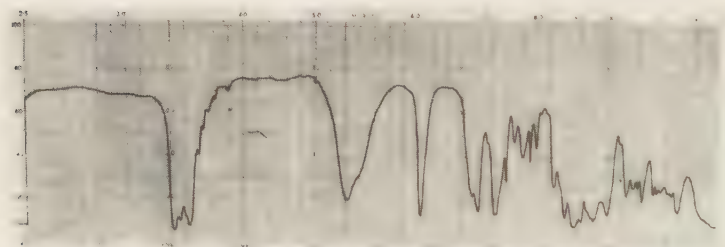


Abb. 22 1-Pyrrolidino-cyclopenten·AlHJ₂
(30 Minuten nach Präparation)

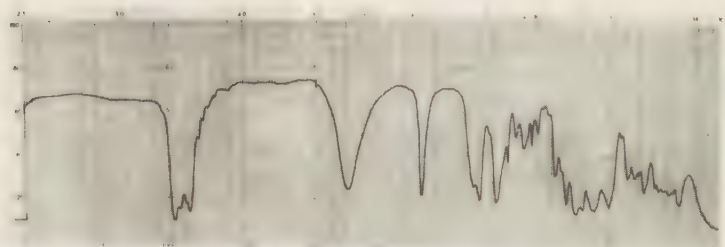


Abb. 23 1-Pyrrolidino-cyclopenten AlHJ₂
(120 Minuten nach Präparation)²

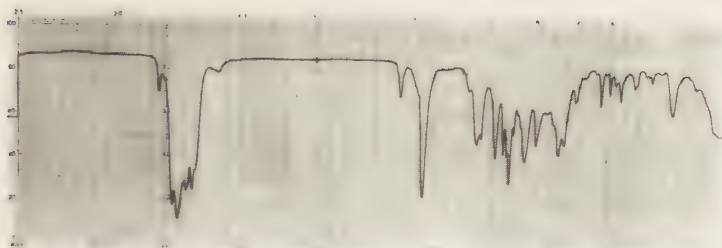


Abb. 24 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen

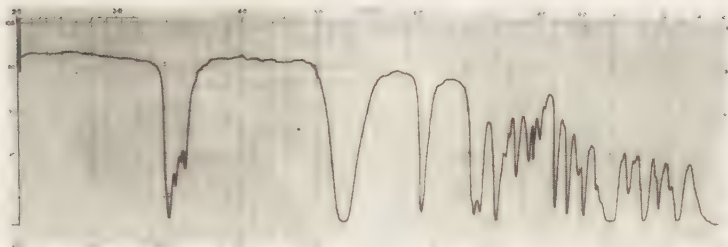


Abb. 25 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen·AlHBr₂

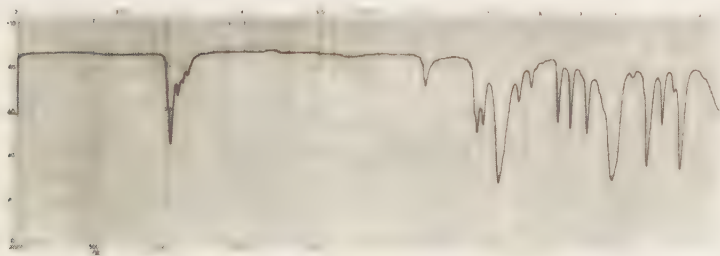


Abb. 26 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen·AlDBr₂

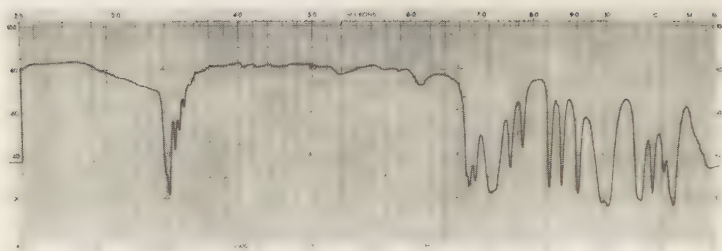


Abb. 27 $\text{AlDBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

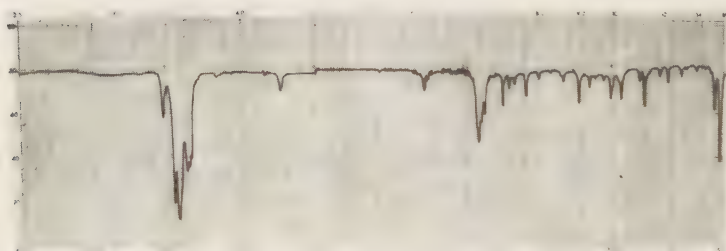


Abb. 28 1-D-6-methyl-cyclohexen

4.6 Mechanismen der Olefinbildung

Wie die quantitative Bestimmung der Olefinbildung in Abhängigkeit von Enamin, Halogenalan und Lösungsmittel zeigt (Tabelle I, II, III), ist der Ort des Angriffs des Halogenalans am Enamin für die Olefinbildung nicht von ausschlaggebender Bedeutung.

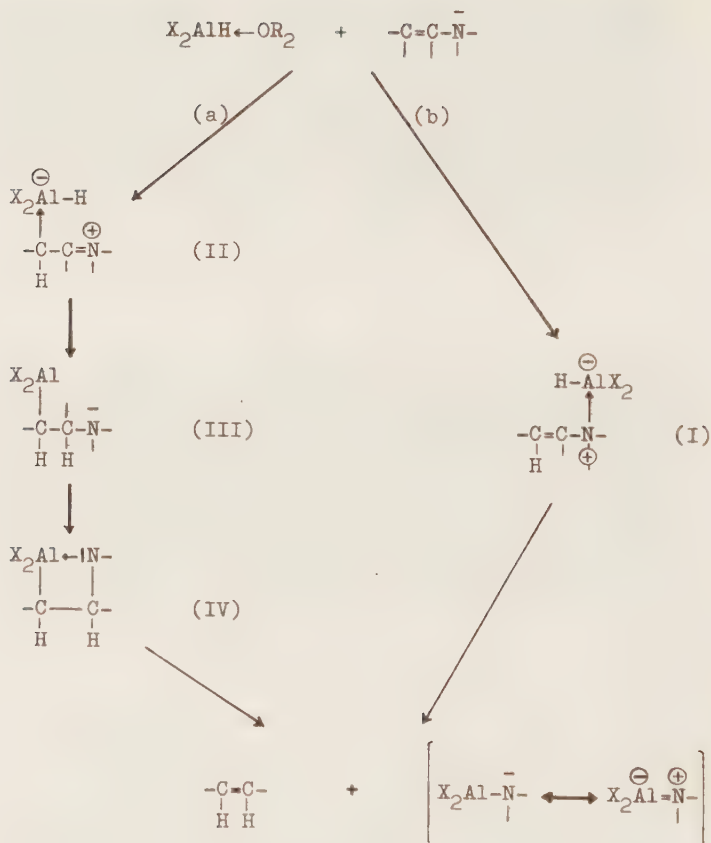
Hohe Olefinbildung wurde sowohl bei N-metallierten als auch bei C-metallierten Addukten gefunden.

Dieses Ergebnis ist nur so zu deuten, daß die Olefinbildung über zwei Wege möglich ist, entsprechend der durch P. Pino und G. P. Lorenzi ⁶¹⁾ angedeuteten Möglichkeiten der analogen Spaltung α - β -ungesättigter Äther durch $\text{HAL}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$.

Für die Olefinbildung bei der Reaktion von Enaminen mit Halogenalanen sind somit die im Schema 1 gezeigten Mechanismen zu diskutieren:

Weg (a) schließt ein die primäre Addition des Hydrids an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, gefolgt von einer α - β -Eliminierung.

Weg (b) führt zur Bildung eines Koordinationskomplexes, aus dem durch Vier-Zentren-Reaktion nach Art einer S_{Ni} -Substitution die Olefinabspaltung erfolgt. Er entspricht den Mechanismen, die bei der Spaltung α - β -ungesättigter Äther durch Grignard-Verbindungen ²³⁾ und der Reduktion von Epoxyden durch AlHCl_2 ¹⁾ diskutiert werden.



Schema I

Die Verfolgung der Reaktion von Enamin und Halogenalan-
 ätherat in Abhängigkeit von der Temperatur wurde ohne
 Lösungsmittel durchgeführt. Dadurch konnte festgestellt

werden, daß durch die Bildung des Enamin-Halogenalan-Adduktes der Solvatäther frei wird, also ein Austausch des Donatormoleküls stattfindet.

Die Übertragung des hydridischen Wasserstoffs vom Aluminium auf das α -Kohlenstoffatom (I, II,) wird umso leichter erfolgen, je höher die negative Ladung am Aluminium ist, die durch das Halogenatom entscheidend beeinflußt wird. Während das Chloratom in der Lage ist, durch Ausbildung einer Rückbindung die negative Ladung vom Aluminiumatom weitgehend zu entfernen, ist das beim Jodatom nicht mehr in dem Maße der Fall. Daraus ergibt sich, daß die Hydridübertragung vom Jodalan wesentlich leichter erfolgen sollte als beim Chloralan.

Diese Überlegungen gelten sowohl für den Reaktionsweg (a) als auch für den Reaktionsweg (b).

Besonders stark ist die Abhängigkeit der Olefinbildung vom Halogen bei C-metallierten Enaminen, also über Reaktionsweg (a). Das kann durch den doppelten Einfluß des Halogens erklärt werden. Das Chloratom behindert durch die Verminderung der negativen Ladung am Aluminium zunächst die Hydridübertragung auf das α -Kohlenstoffatom. Läuft dieser Reaktionsschritt dennoch ab, so entsteht ein unsolvatisiertes Aluminiumatom(III), dessen Elektrophilie nun allein durch das Halogenatom bestimmt wird. Die größere $p \rightarrow d-\pi$ -Wechselwirkung zwischen Aluminium und Chlor im Vergleich zu Aluminium und Jod hat zur Folge, daß

nun das Chloratom die Elektrophilie des Aluminiums mehr schwächt als das Jodatom. Dadurch wird das Bestreben des Aluminiums beeinträchtigt, in einer weiteren Reaktion mit einem nucleophilen Partner (Amingruppierung) eine Bindung einzugehen, wodurch, vermutlich über einen cyclischen Zwischenzustand, in einer α - β -Eliminierung die Bildung des Olefins erfolgt.

Eine bei Temperaturerhöhung eintretende Umlagerung des En-ammoniumsalzes (I) zum Immoniumsalz (II), aus dem ausschließlich die Eliminierung des Olefins erfolgt, kann wegen der weit geringeren Olefinbildung bei den von vornherein C-metallierten Addukten 1-Pyrrolidino-cyclopenten $\cdot$ AlHCl₂ und 1-Pyrrolidino-cyclopenten $\cdot$ AlHBr₂ im Vergleich zu den N-metallierten Addukten 1-Pyrrolidino-cyclohexen $\cdot$ AlHCl₂ und 1-Pyrrolidino-cyclohexen $\cdot$ AlHBr₂ als unwahrscheinlich betrachtet werden.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Olefinbildung ist so zu deuten, daß der Austausch der Donatormoleküle am Halogenalan, Solvatäther gegen Enamin, am leichtesten und vollständigsten zu erreichen ist, wenn die Donatorstärke des Solvatäthers klein ist. Der Austausch wird zudem erleichtert, wenn durch das Halogen die Elektrophilie des Aluminiums nicht geschwächt wird. Damit erklärt sich auch der gefundene größere Einfluß des Lösungsmittels bei Verwendung von Chloralan als bei Jodalan.

4.7 Vergleich dieser Ergebnisse mit Literaturangaben

Enamin und Halogenalan wurden in genau stöchiometrischem Verhältnis umgesetzt und das gebildete Olefin durch strömenden Stickstoff aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Somit blieb dem Olefin keine Möglichkeit, in einer Folgereaktion erneut mit dem Hydrid unter Bildung einer Verbindung zu reagieren, aus der durch Hydrolyse der gesättigte Kohlenwasserstoff entstehen könnte ^{12, 78)}.

Zudem ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Cyclohexen bzw. Cyclopenten mit Aluminiumhydriden kleiner als von Cycloocten ⁷⁸⁾. In Übereinstimmung damit war weder unter den gasförmigen Pyrolyseprodukten noch nach Hydrolyse des Pyrolyserückstandes der gesättigte Kohlenwasserstoff zu finden, was J. M. Coulter und J. W. Lewis ¹²⁾ im Falle des 1-Pyrrolidino-cyclooctens beobachteten.

Bei dem nach diesen Untersuchungen durch Halogenalane eindeutig C-metallierten 1-Pyrrolidino-cyclopenten fanden J. W. Lewis und P. P. Lynch ⁴²⁾ unter etwas anderen Bedingungen mit AlHCl_2 in Diäthyläther eine Olefinbildungsquote, die nach diesen Untersuchungen noch nicht einmal mit Bromalan im donatorschwächsten Äther zu erreichen ist. Die Untersuchungen wurden deshalb sorgfältig wiederholt. Abweichungen von dem hier angeführten Ergebnis ließen sich jedoch über einen Bereich von 1 %

hinaus nicht feststellen.

Wie aus der Verfolgung der Olefinabspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur und aus der zeitlichen Konstanz des IR-Spektrums zu ersehen ist, setzt die Olefinbildung erst bei Temperaturerhöhung in größerem Umfang ein.

J. Sansoulet und Z. Welvart ⁶³⁾ berichten über die Reduktion von Enaminen zu den gesättigten Aminen durch AlHCl_2 , die bei Raumtemperatur ausgeführt wurde.

Der von diesen Autoren für diese Reduktion vorgeschlagene Reaktionsweg steht mit den hier erzielten Ergebnissen nicht im Einklang. Die direkte Addition des AlHCl_2 an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung erfolgt bei Raumtemperatur bei weitem nicht in dem dafür erforderlichen Umfang, was IR-spektroskopisch an der Al-H - und an der -C=C- Bindungsbande zu verfolgen ist. Dagegen ist aus dem IR-Spektrum durch die bathochrome Verschiebung der Doppelbindungsbande im 1-Piperidino-cyclohexen- AlHCl_2 -Addukt zu entnehmen, daß der Angriff des AlHCl_2 nicht am β -Kohlenstoffatom, sondern am Stickstoffatom erfolgt.

4.8 Umsetzung von 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen mit



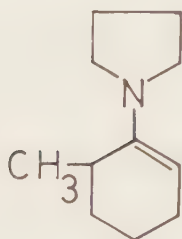
Zur Stützung der im Abschnitt 4.6 vorgeschlagenen Mechanismen wurde das 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen der hydrierenden Spaltung durch AlDBr_2 unterworfen. Nach diesen Vorstellungen sollte das Deuterium an die Stelle der zu lösenden Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung treten. Dieses Enamin schien dafür geeignet zu sein, da nach G. Stork und Mitarbeiter⁶⁸⁾ bei der Kondensation des Enamins aus Pyrrolidin und 2-Methyl-cyclohexanon ein einheitliches Produkt entsteht. In der zuerst ausgeführten Umsetzung mit AlHBr_2 , in der 6-Methyl-cyclohexen als Vergleichsmaterial hergestellt werden sollte, wurde ein Olefingemisch gefunden in einem gaschromatographisch ermittelten Verhältnis von etwa 95 : 5. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit 6-Methyl-cyclohexen und 2-Methyl-cyclohexen ergab sich für das Hauptprodukt das 6-Methyl-cyclohexen, für das Nebenprodukt 2-Methyl-cyclohexen. Die Bildung des letzteren kann dadurch erklärt werden, daß bei der Kondensation von Pyrrolidin und 2-Methyl-cyclohexanon in geringen Mengen (etwa 5 % bezogen auf das Hauptprodukt) auch das sterisch ungünstigere isomere Enamin(VI) gebildet wird. Der chemische Nachweis dieses Isomeren gelang auch W. D. Gurowitz und M. A. Joseph¹⁸⁾. Nach Umsetzung des Enamin-Gemisches mit Cl-CN und anschließender Hydrolyse konnte in kleiner

Menge ein 2,2-disubstituiertes Keton nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung des Enamin-Isomerengemisches wurde durch Integration der Vinylprotonen im H-NMR-Spektrum mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmt. Danach beträgt der Anteil des Isomeren VI bei Pyrrolidin als Aminteil 10 %, bei Morpholin 48 % und bei Piperidin 54 %. Unter der Voraussetzung, daß keine anderen Einflüsse die Stabilität des Enamins bestimmen, ist das Enamin beständiger dessen Substitutionsgrad an der Doppelbindung höher ist ¹⁸⁾. Die auffallend geringe Bildung des Isomeren VI bei Verwendung von Pyrrolidin als Aminteil kann nach G. Stork und Mitarbeiter ⁶⁸⁾ so erklärt werden, daß bei Überlappung der π -Elektronen mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff besonders bei Pyrrolidinenaminen eine sterische Hinderung der Substituenten am Stickstoffatom mit dem am olefinischen Kohlenstoffatom auftritt.

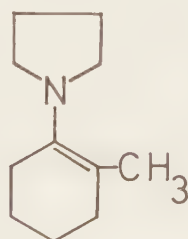
Für den sicheren Nachweis der Existenz des Isomeren VI in so kleinen Konzentrationen [5 - 10 %] ist jedoch weder das H-NMR-Spektrum des Substanzgemisches selbst ausreichend noch das der durch Deuterolyse daraus entstehenden Carbo-nylverbindungen ⁴³⁾.

Die Umsetzung des 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexens mit AlDBr_2 ergab ein Olefingemisch im etwa gleichen Mengenverhältnis. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit 2-Methyl-cyclohexen ergibt sich für das Nebenprodukt mit

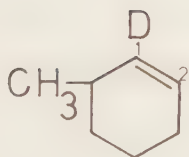
hoher Wahrscheinlichkeit das 1-D-2-methyl-cyclohexen(VIII). Das Hauptprodukt wurde gaschromatographisch-präparativ abgetrennt und durch IR- und H-NMR-Spektren (Abbildungen 28 und 30) als 1-D-6-methyl-cyclohexen identifiziert (VII).



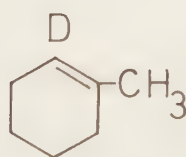
V



VI



VII



VIII

4.9 H-NMR-Spektren

Die Stellung des Deuteriums in bezug auf Doppelbindung und Methylgruppe in VII ist aus dem H-NMR-Spektrum zu entnehmen (Abb. 30).

Die größere Abschirmung des Protons (1) durch die Methylgruppe läßt erwarten, daß dieses Signal bei höherer Feldstärke erscheint als das für das Proton (2).

Im H-NMR-Spektrum des 3-Methyl-cyclohexens (Abb. 29), das als Vergleichssubstanz in analoger Reaktion hergestellt wurde, findet man das Signal für die olefinischen Protonen bei $4,65\tau$, während das einzelne olefinische Proton im deuterierten 3-Methyl-cyclohexen ein Signal bei $4,53\tau$, also niederen Feldstärken liefert.

Damit ergibt sich für die Stellung des Deuteriums die der Methylgruppe direkt benachbarte Position (1).

Die Verbreiterung des Signals für das einzelne olefinische Proton im 1-D-6-methyl-cyclohexen wird durch die Kopplung mit dem Deuterium hervorgerufen.

Das Proton gibt zunächst ein Singulett, das durch das Deuterium mit einer Kopplungskonstante $\langle 2 \text{ Hz}^3 \rangle$ in ein Triplett aufspaltet. Die benachbarte Methylengruppe, die in zwei Konformationen relativ zum olefinischen Proton vorliegen kann, führt mit einer Kopplungskonstanten von $4-10 \text{ Hz}^9, 70)$ zu einer weiteren Aufspaltung, was

im Spektrum insgesamt durch die Verbreiterung des
Signals zum Ausdruck kommt.

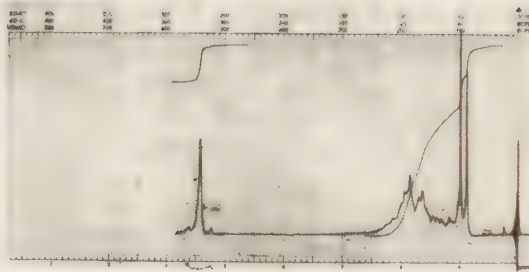


Abb. 29 H-NMR-Spektrum von 3-Methyl-cyclohexen

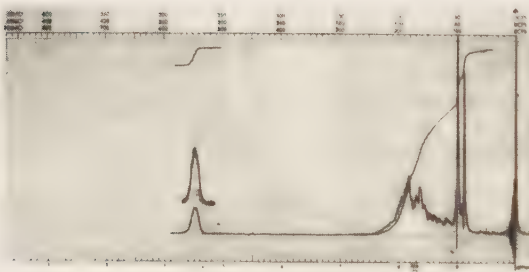


Abb. 30 H-NMR-Spektrum von 1-D-6-methyl-cyclohexen

5. Olefendarstellung aus

Carbonylverbindungen

Die Darstellung von Olefinen aus Carbonylverbindungen mit gleicher Zahl Kohlenstoffatome erfolgt bisher so, daß die Carbonylverbindung zunächst reduziert wird. Aus dem gebildeten Alkohol entsteht das Olefin direkt durch Dehydratisierung oder über die aus dem Alkohol erhältlichen Alkylhalogenide oder Alkyltosylate durch Dehydrohalogenierung bzw. Detosylierung.

Die Pyrolyse der Xanthogenate, Urethane, Kohlensäure- und Carbonsäureester des betreffenden Alkohols führen ebenfalls zur Bildung des Olefins. Der Zerfall des Xanthogenats (Tschugajew-Eliminierung) erfolgt dabei am leichtesten und ist von präparativem Wert, da er bereits bei Temperaturen um 150 °C durchführbar ist.

Mit der hier gezeigten Reaktion der Enamine mit Halogenalkanen wird nun der umgekehrte Weg beschritten. Die Carbonylverbindung wird zunächst in einer Kondensationsreaktion in eine Verbindung überführt, aus der dann durch reduktive Eliminierung das Olefin entsteht.

Da bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen sehr gute Umsetzungen zu erzielen sind und die Olefinbildung aus dem Enamin-Halogenalkan-Addukt bei niedrigeren Temperaturen erfolgt als die Tschugajew-Eliminierung, kann

diese Reaktion durchaus als diskutabler Reaktionsweg angesehen werden, wenn es darum geht, eine Carbonylverbindung in das Olefin zu überführen.

Diese Reaktion hat zudem den Vorteil, daß bei Einsatz von Deuterohalogenalan ein Olefin gebildet wird, das in der Stellung deuteriert ist, in der sich ursprünglich die Carbonylgruppe befunden hat.

Auf diese Weise ist das bisher noch nicht dargestellte 1-D-6-methyl-cyclohexen gewonnen worden.

An der Doppelbindung deuterierte Olefine wurden bisher über folgende Umsetzungen erhalten ³²⁾ : Chlorierung des Olefins, Dehydrohalogenierung, Bildung der Lithiumorganischen Verbindung und anschließende Deuterolyse. Bei substituierten Olefinen ist damit jedoch kein definiert deuteriertes Olefin erhältlich.

Im Cyclopropen sind die Wasserstoffatome genügend acid, so daß mit Deutero-butanol ein Austausch gegen Deuterium möglich ist ¹⁴⁾. Hier erhält man aber das an der Doppelbindung doppelt deuterierte Olefin.

6. Zusammenfassung

Die Reaktion von Enaminen mit Halogenalanen führt zur Bildung von Olefinen. Die Untersuchung der Abhängigkeit dieser Reaktion von Enamin-Struktur, Halogenalan und Lösungsmittel zeigt, daß maximale Olefinbildung zu erreichen ist, wenn das elektrophilste Halogenalan, das AlHJ_2 , im donatorschwachen Diisopropyläther mit dem Enamin zur Reaktion gebracht wird.

Die Olefinbildung setzt in größerem Umfang erst bei Temperaturerhöhung ein.

Da die Olefinausbeuten, bezogen auf das eingesetzte Enamin, zum Teil über 90 % betragen, stellt diese Methode einen gangbaren Weg dar, um aus einer Carbonylverbindung über ein Enamin das Olefin zu gewinnen.

Beim Einsatz von Deuterohalogenalanen ist ein an der Stelle deuteriertes Olefin zu erhalten, an der sich ursprünglich die Carbonylgruppe befunden hat.

Wegen des von der Enamin-Struktur abhängigen unterschiedlichen Angriffspunkts des Halogenalans am Enamin sind für diese Reaktion zwei Mechanismen zu diskutieren, wobei einer Vier-Zentren-Reaktion nach Art einer S_{Ni} -Substitution die größere Bedeutung zukommt.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Verwendete Geräte und Analysenmethoden

Alle IR-Spektren wurden an kapillaren Filmen zwischen NaCl-Scheiben mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 257, aufgenommen. Für die IR-Spektren der Halogenalane und Halogenalan-Enamin-Addukte wurden die ätherischen Lösungen dieser Substanzen verwendet.

Die H-NMR-Spektren wurden in CCl_4 mit Tetramethylsilan als Bezugssubstanz mit einem Gerät der Japan Electron Optics Lab. (60 MHz) aufgenommen *).

Die Gaschromatogramme wurden angefertigt mit einem Gaschromatographen, Modell 1520, der Firma Varian Aerograph. Die analytische Auftrennung der Substanzen erfolgte an einer 2 m langen, 1/8 Zoll starken Säule, gefüllt mit 20 % Dionylphthalat auf Chromosorb (Mesh 60/80). Als Detektor wurde ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Die Injektortemperatur betrug 135 °C, die Säulentemperatur 80 °C

*) Für die Möglichkeit an diesem Gerät das Spektrum aufnehmen zu können, danke ich Herr Prof. Dr. H.-J. Bestmann, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen, für die Aufnahme des Spektrums Herrn Dr. K. Geibel.

und die Detektortemperatur 200 °C. Der Trägergasstrom war auf 20 ml Stickstoff pro Minute einreguliert. Die vom Gaschromatographen gelieferten Signale wurden durch den Servogor-Schreiber der Firma Metrawatt aufgezeichnet. Die Schreibgeschwindigkeit betrug 600 mm/h.

Für die gaschromatographisch-präparative Auftrennung der Reaktionsprodukte der Umsetzungen 31 und 32 wurde eine 3 m lange, 3/8 Zoll starke Säule, gefüllt mit 20 % Dinonylphthalat auf Chromosorb (Mesh 60/80) verwendet.

Der Detektor war in diesem Fall eine Wärmeleitfähigkeitszelle, der Brückenstrom betrug 150 mA.

Das Olefin wurde am Detektorausgang in einem Proben-sammler auskondensiert und mit der analytischen Säule auf seine Reinheit geprüft.

Der Nachweis des gesättigten tertiären Amins nach alkalischer Aufarbeitung des Pyrolyserückstandes erfolgte nach dünn-schicht-chromatographischer Trennung an Kiesel-gel G-Platten. Das Vergleichsamin wurde durch Reduktion des Enamins mit Ameisensäure erhalten. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus 96 %igem Äthanol und 25 %igem NH_3 im Verhältnis 4 : 1 verwendet. Nach Besprühen mit Dragendorff-Reagenz ¹⁹⁾ erschienen die Amine rot auf gelbem Grund.

7.2 Darstellung der Enamine

Die für Enamin-Synthesen erforderlichen Carbonylverbindungen und sekundären Amine wurden durch Destillation gereinigt und ohne weitere Vorbehandlung in die Kondensationsreaktion eingesetzt.

1-Piperidino-cyclohexen 50, 53)

49 g (0,5 Mol) Cyclohexanon und 42,5 g (0,5 Mol) Piperidin wurden in 150 ml Benzol gelöst und am Wasserauskreiser unter Rückfluß gekocht. An der abgeschiedenen Wassermenge war die Kondensation zu verfolgen, die nach drei Stunden vollständig verlaufen war. Nach Abtrennung des Benzols wurde das Enamin dreimal unter Stickstoff destilliert. Kp. 110-111 °C/11 mm

Doppelbindungsbande 1645 cm^{-1}

1-Pyrrolidino-cyclohexen 28, 50, 69)

35,5 g (0,5 Mol) Pyrrolidin und 49 g (0,5 Mol) Cyclohexanon wurden in vorstehender Arbeitsweise zum Enamin kondensiert. Das Enamin ist empfindlicher gegenüber Luftsauerstoff als 1-Piperidino-cyclohexen.

Kp. 103 °C/9mm

Doppelbindungsbande 1640 cm^{-1}

1-Pyrrolidino-cyclopenten 21, 50, 69)

42 g (0,5 Mol) Cyclopentanon und 35,5 g (0,5 Mol) Pyrrolidin, gelöst in 150 ml Benzol, wurden analog zum Enamin kondensiert. Die Kondensationsreaktion verlief hier etwas langsamer. Das entstehende Enamin ist äußerst empfindlich gegenüber Selbstkondensation und Autoxydation und kann nur bei tiefen Temperaturen davor bewahrt werden. Kp. 88 °C/12 mm
Doppelbindungsbande 1630 cm^{-1}

1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen 68)

37 g (0,33 Mol) 2-Methyl-cyclohexanon wurden zusammen mit 23,4 g (0,33 Mol) Pyrrolidin in 150 ml Benzol gelöst und am Wasserauskreiser zum Enamin kondensiert. Wie aus den Folgeprodukten der Umsetzung des Enamins mit $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu sehen war, entstand bei der Kondensation in kleinerer Menge auch 1-Pyrrolidino-2-methyl-cyclohexen. Kp. 112-114 °C/15 mm
Doppelbindungsbande 1640 cm^{-1}

7.3 Darstellung der gesättigten Amine

Für die dünnschichtchromatographische Trennung der gesättigten Amine, die nach Hydrolyse des Pyrolyserückstandes gefunden wurden, wurden die Vergleichssubstanzen durch Reduktion der Enamine mit Ameisensäure ²⁾

nach folgender Arbeitsvorschrift erhalten:

Piperidino-cyclohexan 50)

8,25 g (50 mMol) 1-Piperidino-cyclohexen wurden in einem Schuß mit 2,65 g (55 mMol) Ameisensäure versetzt. Dabei trat unter Selbsterwärmung heftige CO_2 -Entwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 80°C am Rückfluß erwärmt und anschließend bis zur sauren Reaktion mit 2n-Salzsäure versetzt. Nach zweimaligem Extrahieren mit Äther wurde die Lösung alkalisch gemacht und das gesättigte Amin in Äther aufgenommen. Das nach Abziehen des Äthers zurückbleibende Amin wurde im Vakuum destilliert.

Kp. 101/13 mm

Pyrrolidino-cyclohexan 50)

7,55 g (50 mMol) 1-Pyrrolidino-cyclohexen wurden mit 2,65 g (55 mMol) Ameisensäure in vorstehender Arbeitsweise reduziert. Kp. 95-97 $^\circ\text{C}/13$ mm

Pyrrolidino-cyclopentan 50, 76)

6,85 g (50 mMol) 1-Pyrrolidino-cyclopenten wurden mit 2,65 g (55 mMol) Ameisensäure in analoger Arbeitsweise zum gesättigten Amin reduziert. Kp. 67-68 $^\circ\text{C}/12$ mm

7.4 Darstellung der Halogenalane

Die Halogenalane wurden jeweils in kleinen Mengen hergestellt, ausreichend für zwei bis drei Umsetzungen. Die Aluminiumhalogenide AlBr_3 und AlJ_3 konnten nach dem bekannten Verfahren ⁵⁾ in genügender Reinheit aus den Elementen gewonnen werden. In Äther lösen sich die Aluminiumhalogenide sehr gut und liefern farblose Lösungen, die sich aber bei Lichteinwirkung dunkel färben. Sie wurden deshalb in einer Stickstoffbürette unter Lichtschutz aufbewahrt, aus der auch die Dosierung erfolgte, nachdem der Gehalt der ätherischen Lösung an Halogenid durch potentiometrische Titration mit AgNO_3 bestimmt worden war.

Für die Ansätze zur Herstellung der Halogenalane wurden jeweils zwischen 500 und 700 mg LiAlH_4 in etwa 150 ml trockenem Äther suspendiert und aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich und Quecksilberventil die der Gleichung



entsprechende Menge ätherischer Aluminiumhalogenidlösung bei Raumtemperatur unter Rühren langsam hinzugetropft. Im Falle des AlHCl_2 und AlHBr_2 wurde nach Entfernen des

Lösungsmittels das ausgefallene Lithiumhalogenid abzentrifugiert und die entstandene klare Lösung am Hochvakuum destilliert. Bei der Destillation schied sich gelegentlich noch Lithiumhalogenid ab ⁴⁸⁾. Die Destillation wurde dann wiederholt. Die Siedepunkte stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein ⁴⁸⁾.

Die Reindarstellung des $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gelang durch Destillation nicht. Um das L.J quantitativ zu entfernen wurde die vom überschüssigen Diäthyläther befreite Substanz mit absolutem Benzol versetzt und das ausgefallene LiJ auf einer Glasfritte abgetrennt. In der benzolischen Lösung wurde der Gehalt an AlHJ_2 durch Titration mit einer benzolischen Jodlösung bestimmt.

Für die Verwendung des $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurde aus der genau dosierten benzolischen Lösung das Benzol am Hochvakuum bei etwa 40 °C entfernt.

Die Darstellung der Deuterohalogenalane gelingt in analoger Arbeitsweise, wenn an Stelle von LiAlH_4 das LiAlD_4 verwendet wird.

Die Valenzschwingungen Al-H bzw. Al-D der verwendeten Halogenalane wurden bei folgenden Wellenzahlen gefunden:

Al-H	$\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1915 cm^{-1}
	$\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1908 cm^{-1}
	$\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1900 cm^{-1}
Al-D	$\text{AlDBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1380 cm^{-1}

Der Austausch des Diäthyläthers in den Halogenalan-Diäthyläther-Komplexen gegen andere Äther höheren Siedepunktes bzw. größerer Donatorstärke wurde dadurch erreicht, daß das Diäthylätherat in 10 ml des betreffenden Äthers gelöst und anschließend am Hochvakuum vom überschüssigen und ausgetauschten Äther wieder befreit wurde. Zur Vervollständigung des Austausches wurde dies ein bis zweimal wiederholt.

7.5 Umsetzung von Enaminen mit Halogenalanen

Das Halogenalan-Ätherat wurde für die Reaktion mit dem Enamin in etwa 10 ml des betreffenden Äthers gelöst und unter Rühren aus einer Stickstoffbürette mit der stöchiometrischen Menge Enamin versetzt.

Dabei entstand je nach Enamin, Halogenalan und Lösungsmittel unterschiedlich, Feststoffe homogene oder zweiphasige Lösungen. Alle Umsetzungen wurden unter strömendem, absolut trockenem Stickstoff ausgeführt.

Bei Temperaturerhöhung kondensiert sich das abdestillierende Lösungsmittel und das gebildete Olefin in einem Liebigkühler und sammelt sich in einer mit Dioxan gefüllten Waschflasche. Anteile der übergelassenen Substanzen, die durch den strömenden Stickstoff aus der Waschflasche mitgerissen werden, wurden in einer nachgeschalteten, auf -70°C gekühlten Intensivkühlfalle auskondensiert und nach Beendigung der Reaktion mit Dioxan in die Waschflasche zurückgespült. Die Temperatur wurde langsam auf 140°C gesteigert und die Re-

aktion frühestens nach vier Stunden abgebrochen.

7.51 Quantitative Auswertung

Die quantitative Bestimmung des in Dioxan gelösten Olefins erfolgte nach der im Abschnitt 4.32 beschriebenen Verfahren. In dem dort angeführten Beispiel wurden 13,08 mMol $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ mit 13,08 mMol 1-Piperidino-cyclohexen umgesetzt. Nach Start I der Abbildung folgt das Gaschromatogramm der in Dioxan gelösten gasförmigen Pyrolyseprodukte. Signal 1 gehört zum Lösungsmittel Diäthyläther, Signal 2 zum entstandenen Cyclohexen. Dieser Lösung wurde als äußerer Standard Cyclohexan zugemischt, der im Chromatogramm nach Start II das zusätzliche Signal 3 liefert. Er ist notwendig um bei der Berechnung der Olefinmenge Korrekturen anzubringen, falls nicht die gleiche Substanzmenge in den Gaschromatographen injiziert wurde. Zur Ermittlung der Cyclohexenmenge wurden nun der Lösung 157,2 mg reines Cyclohexen hinzugefügt. Das hatte zur Folge, daß sich das Signal 2 für Cyclohexen im Chromatogramm III von 10,75 cm auf 13,90 cm erhöhte.

Da nun 3,15 cm Signalthöhe einer Substanzmenge von 157,2 mg Cyclohexen entsprechen, ergibt sich mit der ursprünglichen Signalthöhe von 10,75 cm für das gesuchte Cyclohexen eine Substanzmenge von 536 mg.

Theoretisch mögliche Cyclohexenmenge 13,08 mMol = 1072 mg
Damit ergibt sich eine Olefinbildung von 50 %.

1. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Dioxan. 1612 mg (9,30 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dioxan-Addukt übergeführt, in 10 ml Dioxan gelöst und 1534 mg (9,30 mMol) Enamin hinzugefügt. Nach kräftigem Durchrühren entsteht eine Festsubstanz, die sich bei etwa 70 °C in Dioxan löst.

Theoretische Cyclohexenbildung: 763 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 250 mg = 33 %

2. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Diäthyläther. 2263 mg (13,08 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und 1975 mg (13,08 mMol) Enamin hinzugefügt. Die entstehende Festsubstanz schmilzt bei etwa 60 °C.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1072 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 236 mg = 50 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1645 cm^{-1}

Al-H-Bande 1905 cm^{-1}

3. Umsetzung von 1-Piperidinocyclohexen mit AlHCl_2 in Di-n-butyläther. 1191 mg (6,88 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dibutylätherat übergeführt, in 8 ml Dibutyläther gelöst und mit 1135 mg (6,88 mMol) Enamin versetzt. Die anfangs homogene Lösung wird ab etwa 90 °C zweiphasig

Theoretische Cyclohexenbildung: 564 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 366 mg = 65 %

4. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Diisopropyläther. 1283 mg (7,41 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 1223 mg (7,41 mMol) Enamin versetzt. Der entstandene Feststoff löst sich bei 60 °C im Lösungsmittel.

Theoretische Cyclohexenbildung: 607 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 488 mg = 80 %

5. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Dioxan. 4610 mg (17,50 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dioxan Addukt übergeführt, in 15 ml Dioxan gelöst und mit 2887 mg (17,50 mMol) Enamin versetzt. Der sich bildende Feststoff löst sich bei Temperaturerhöhung im Lösungsmittel.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1435 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 531 mg = 37 %

6. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Diäthyläther. 5160 mg (19,70 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 3250 mg (19,70 mMol) Enamin versetzt. Nach kräftigem Durchrühren der homogenen Lösung entstand ein Feststoff, der bei etwa 65 °C schmolz.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1615 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 988 mg = 61 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1660 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1575 cm^{-1}

Al-H-Bande 1900 cm^{-1}

7. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Di-n-butyläther. 5206 mg (19,87 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dibutylätherat übergeführt, in 10 ml Dibutyläther gelöst und mit 3278 mg (19,87 mMol) Enamin versetzt. Die anfangs homogene Lösung wurde bei Temperaturerhöhung zweiphasig.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1624 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 1073 mg = 66 %

8. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Diisopropyläther. 2825 mg (10,80 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 1782 mg (10,80 mMol) Enamin versetzt. Die nach kurzer Zeit entstandene Festsubstanz löste sich bei etwa 55 °C im Lösungsmittel.

Theoretische Cyclohexenbildung: 886 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 774 mg = 87 %

9. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Dioxan. 1282 mg (3,6 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dioxan-Addukt übergeführt. Das entstandene feste Ätherat löste sich in 20 ml Dioxan auch bei Temperaturerhöhung nur teilweise. Mit 592 mg (3,6 mMol) Enamin entstand eine Festsubstanz, die sich bei etwa 90 °C in Dioxan löste. Der Pyrolyserückstand war dunkelbraun gefärbt und zeigte mit Wasser keine Wasser-

stoffentwicklung. Eine Olefinbildung konnte nicht festgestellt werden. Nach alkalischer Aufarbeitung des Pyrolyserückstandes wurde dünnschichtchromatographisch eine größere Menge gesättigten Amins gefunden.

10. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Diäthyläther. 3168 mg (8,9 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 1476 mg (8,9 mMol) Enamin versetzt. Es entstand eine homogene Lösung, in der keine Feststoffbildung zu beobachten war.

Theoretische Cyclohexenbildung: 734 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 421 mg = 57 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1645 cm^{-1} , 1580 cm^{-1}

Al-H-Bande 1895 cm^{-1}

11. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Di-n-butyläther. 2777 mg (7,8 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dibutylätherat übergeführt, in 10 ml Di-butyläther gelöst und mit 1293 mg (7,8 mMol) Enamin versetzt. Die anfangs homogene Lösung wurde ab 80°C zweiphasig.

Theoretische Cyclohexenbildung: 643 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 500 mg = 78 %

12. Umsetzung von 1-Piperidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Diisopropyläther. 2955 mg (8,3 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml

Diisopropyläther gelöst und mit 1369 mg (8,3 mMol) Enamin versetzt. Nach kräftigem Rühren der homogenen Lösung bildete sich ein Feststoff, der sich bei 60 °C im Lösungsmittel löst.

Theoretische Cyclohexenbildung: 680 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 605 mg = 89 %

13. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Dioxan. 1733 mg (10,0 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dioxan-Addukt übergeführt, in 15 ml Dioxan gelöst und mit 1650 mg (10,0 mMol) Enamin versetzt. Der sich bildende Feststoff geht bei etwa 80 °C in ein zweiphasiges flüssiges System über.

Theoretische Cyclohexenbildung: 820 mg

Gefunde Cyclohexenmenge: 399 mg = 49 %

14. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Diäthyläther. 1281 mg (7,40 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 1117 mg (7,40 mMol) Enamin versetzt. Es entstand eine homogene Lösung, in der keine Feststoffbildung zu beobachten war.

Theoretische Cyclohexenbildung: 607 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 332 mg = 55 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1640 cm^{-1} , 1590 cm^{-1}

Al-H-Bande 1900 cm^{-1}

15. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Di-n-butyläther. 1839 mg (10,63 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dibutylätherat übergeführt, in 10 ml Di-butyläther gelöst und mit 1605 mg (10,63 mMol) Enamin versetzt. Die anfangs homogene Lösung wurde bei etwa 85 °C zweiphasig.

Theoretische Cyclohexenbildung: 869 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 688 mg = 79 %

16. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHCl_2 in Diisopropyläther. 1280 mg (7,40 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 1117 mg (7,40 mMol) Enamin versetzt. Es entstand eine homogene Lösung, in der keine Feststoffbildung zu beobachten war.

Theoretische Cyclohexenbildung: 607 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 512 mg = 84 %

17. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Dioxan. 2410 mg (9,20 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dioxan-Addukt übergeführt, in 15 ml Dioxan gelöst und mit 1389 mg (9,20 mMol) Enamin versetzt. Die entstandene Festsubstanz löste sich bei etwa 60 °C unter Bildung einer homogenen Lösung.

Theoretische Cyclohexenbildung: 754 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 504 mg = 67 %

18. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Diäthyläther. 5521 mg (21,07 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 3182 mg (21,07 mMol) Enamin versetzt. In der entstandenen homogenen Lösung war keine Feststoffbildung zu beobachten.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1728 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 1362 mg = 79 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1595 cm^{-1}

Al-H-Bande 1900 cm^{-1}

19. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Di-n-butyläther. 3999 mg (15,26 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dibutylätherat übergeführt und in 8 ml Di-n-butyläther gelöst. Mit 2304 mg (15,26 mMol) Enamin entstand nach kräftigem Durchrühren der homogenen Lösung ein Feststoff, der bei etwa 90°C in ein zweiphasiges flüssiges System überging.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1251 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 1008 mg = 81 %

20. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHBr_2 in Diisopropyläther. 3473 mg (13,25 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 2001 mg (13,25 mMol) Enamin versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels entstand eine feste Substanz, die sich bei etwa 75°C

verflüssigte.

Theoretische Cyclohexenbildung: 1086 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 965 mg = 89 %

21. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Dioxan. 712 mg (2,0 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dioxan-Addukt übergeführt und in 13 ml Dioxan gelöst. Das sich nur schwer und unvollständig lösende Addukt wurde mit 302 mg (2,0 mMol) Enamin versetzt. Der entstehende Feststoff löste sich erst bei Temperaturerhöhung im Lösungsmittel.

Theoretische Cyclohexenbildung: 164 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 9 mg = 5 %

Nach alkalischer Aufarbeitung des Pyrolyserückstandes wurde dünnschichtchromatographisch eine größere Menge gesättigten Amins gefunden, etwa 85 - 90 %

22. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Diäthyläther. 3240 mg (9,1 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 1382 mg (9,1 mMol) Enamin versetzt. Nach kräftigem Rühren der homogenen Lösung bildete sich ein Feststoff, der sich bei etwa 90 °C verflüssigte.

Theoretische Cyclohexenbildung: 746 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 718 mg = 96 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1640 cm^{-1} , 1585 cm^{-1}

Al-H-Bande 1895 cm^{-1} , 1850 cm^{-1}

23. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Di-n-butyläther. 3133 mg (8,8 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Dibutylätherat übergeführt, in 10 ml Di-butyläther gelöst und mit 1328 mg (8,8 mMol) Enamin versetzt. Aus der zunächst zweiphasigen Lösung entstand nach kräftigem Durchrühren ein Feststoff, der bei 90°C in ein zweiphasiges flüssiges System übergang.

Theoretische Cyclohexenbildung: 722 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 648 mg = 90 %

24. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclohexen mit AlHJ_2 in Diisopropyläther. 3239 mg (9,1 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt und in 10 ml Diisopropyläther gelöst. Mit 1374 mg (9,1 mMol) Enamin entstand aus einer anfangs zweiphasigen Lösung ein Feststoff, der sich bei etwa 80°C verflüssigte.

Theoretische Cyclohexenbildung: 746 mg

Gefundene Cyclohexenmenge: 718 mg = 96 %

25. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit AlHCl_2 in Diäthyläther. 1857 mg (10,74 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 1457 mg (10,74 mMol) Enamin versetzt. In der entstandenen homo-

genen Lösung war keine Feststoffbildung zu beobachten

Theoretische Cyclopentenbildung: 730 mg

Gefundene Cyclopentenmenge: 196 mg = 27 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1640 cm^{-1} , 1630 cm^{-1}

Al-H-Bande 1905 cm^{-1}

26. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit AlHCl_2 in Diisopropyläther. 1892 mg (10,94 mMol) $\text{AlHCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 1493 mg (10,94 mMol) Enamin versetzt. Aus der anfangs zweiphasigen Lösung entstand eine Festsubstanz, die sich bei etwa 70°C verflüssigte.

Theoretische Cyclopentenbildung: 744 mg

Gefundene Cyclopentenmenge: 342 mg = 46 %

27. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit AlHBr_2 in Diäthyläther. 1634 mg (6,23 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 853 mg (6,23 mMol) Enamin versetzt. Aus homogener Lösung entstand nach kräftigem Rühren ein Feststoff, der sich bei 60°C verflüssigte.

Theoretische Cyclopentenbildung: 424 mg

Gefundene Cyclopentenmenge: 150 mg = 35 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1645 cm^{-1}

Al-H-Bande 1900 cm^{-1}

28. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit AlHBr_2 in Diisopropyläther. 1594 mg (6,08 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 833 mg (6,08 mMol) Enamin versetzt. Aus zweiphasiger Lösung entstand nach kräftigem Rühren ein Feststoff, der sich bei 70 °C verflüssigte.

Theoretische Cyclopentenbildung: 413 mg

Gefundene Cyclopentenmenge: 173 mg = 41 %

29. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit AlHJ_2 in Diäthyläther. 2101 mg (5,9 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Diäthyläther gelöst und mit 808 mg (5,9 mMol) Enamin versetzt. Aus homogener Lösung entstand nach kräftigem Rühren ein Feststoff, der sich bei 60 °C verflüssigte.

Theoretische Cyclopentenbildung: 401 mg

Gefundene Cyclopentenmenge: 322 mg = 80 %

IR-Spektrum C=C-Bande 1645 cm^{-1}

Al-H-Bande 1895 cm^{-1} , 1850 cm^{-1}

30. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten mit AlHJ_2 in Diisopropyläther. 3240 mg (9,1 mMol) $\text{AlHJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in das Diisopropylätherat übergeführt, in 10 ml Diisopropyläther gelöst und mit 1245 mg (9,1 mMol) Enamin versetzt. Aus zweiphasiger Lösung entstand ein Feststoff, der sich bei etwa 70 °C verflüssigte.

Theoretische Cyclopentenbildung: 619 mg

Gefundene Cyclopentenmenge: 534 mg = 86 %

31. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen

mit $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. 2049 mg (7,82 mMol) $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden mit 1290 mg (7,82 mMol) Enamin versetzt. Es bildete sich eine homogene zähflüssige Lösung. Um für die präparative Trennung der gasförmigen Reaktionsprodukte eine konzentrierte Lösung zu erhalten, wurde die Umsetzung ohne Lösungsmittel durchgeführt; die mit dem Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgefäß entfernten Substanzen wurden in einer auf -70°C gekühlten Kühlfalle auskondensiert.

Es entstand ein Olefingemisch, dessen gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung etwa 95 : 5 betrug. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischem Material ergab sich für das Hauptprodukt 6-Methyl-cyclohexen, für das Nebenprodukt 2-Methyl-cyclohexen. Das Hauptprodukt wurde gaschromatographisch-präparativ abgetrennt und zum Vergleich mit der deuterierten Verbindung (Umsetzung 32) H-NMR-spektroskopisch untersucht.

32. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-6-methyl-cyclohexen mit

$\text{AlDBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. 2891 mg (11,0 mMol) $\text{AlDBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden analog der Umsetzung 31 mit 1815 mg (11,0 mMol) Enamin versetzt. Auch hier entstand bei der Vereinigung

der Komponenten eine homogene Lösung. In der Zusammensetzung des Olefingemisches wurde keine wesentliche Änderung festgestellt. Durch Vergleich der Retentionszeiten der deuterierten und nichtdeuterierten Olefine ergibt sich für das Nebenprodukt dieser Umsetzung mit hoher Wahrscheinlichkeit 1-D-2-methylcyclohexen.

Das Hauptprodukt wurde gaschromatographisch-präparativ abgetrennt. IR-Spektrum (Abbildung 28) und H-NMR-Spektrum (Abbildung 30) bestätigen die durch Vergleich der Retentionszeiten mit der nichtdeuterierten Verbindung entstandene Vermutung, daß es sich um das 1-D-6-methylcyclohexan handelt. Diese Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Für die Überführung einer Carbonylverbindung in das Olefin ist folgendes Verfahren zu empfehlen:

Carbonylverbindung und Pyrrolidin werden im Molverhältnis 1 : 1 in Benzol gelöst und am Wasserauskreiser zum Enamin kondensiert. Aluminiumbromid, das aus den Elementen leicht in reiner Form zugänglich ist, wird in Äther gelöst und mit einer ätherischen Suspension von LiAlH_4 im Molverhältnis 3 : 1 umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das LiBr abzentrifugiert und das $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ am Hochvakuum destilliert.

Das günstigste Lösungsmittel für die Olefinabspaltung ist der im Vergleich mit Diäthyläther nicht teurere und nicht umständlicher zu absolutierende Diisopropyläther.

Das $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wird in Diisopropyläther gelöst und am Hochvakuum vom Lösungsmittel wieder befreit. Das dabei entstehende Diisopropylätherat des AlHBr_2 wird erneut in Diisopropyläther gelöst und das Enamin in stöchiometrischer Menge hinzugefügt.

Bei Temperaturerhöhung auf 60 - 90 °C spaltet sich aus dem gebildeten Halogenalan-Enamin-Addukt das Olefin ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Temperatur langsam auf 140 °C gesteigert und frühestens nach 4 Stunden abgebrochen. Die Verwendung des $\text{AlHBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

in Diäthyläther bringt zwar den Nachteil einer geringeren Olefinbildung, ermöglicht aber die leichtere Trennung des Olefins vom Lösungsmittel. In analoger Arbeitsweise werden bei Verwendung von Lithium-tetradeuteroalanat die an dem Kohlenstoffatom deuterierten Olefine zugänglich gemacht, an dem ursprünglich der Sauerstoff gebunden war.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) Ashby, E.C., J.I. Muller, J.Amer.chem.Soc. 88 (1966), 729
- 2) Benneville, P.L. de, J.H. Macartney, J.Amer.chem.Soc. 72 (1950), 3073
- 3) Bible, R.H., Interpretation of NMR Spectra, Plenum Press, New York, 1965, 61
- 4) Brannock, K.C., R.J. Burpitt, J.org.Chemistry 26 (1961), 3576
- 5) Brauer, G., Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke, Stuttgart, 1960, I, 722
- 6) Breitinger, D., Dissert. Techn. Hochschule Aachen 1964
- 7) Brodersen, K., G. Opitz, D. Breitinger, Chem. Ber. 97 (1964), 2064
- 8) Brodersen, K., G. Opitz, D. Breitinger, D. Menzel, Chem. Ber. 97 (1964), 1155
- 9) Brügel, W., Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution I, D. Steinkopff, Darmstadt, 1967, 61
- 10) Chen, T.Y., H. Kato, M. Ohta, Bl. chem. Soc. Japan 39 (1966), 1618
- 11) Cotton, F.A., G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York - London, 1962, 192
- 12) Coulter, J.M., J.W. Lewis, Tetrahedron Letters (1966), 3715
- 13) Curphey, F.J., J. Chao-fu Hung, Chem. Comm. 10 (1967), 510
- 14) Dorko, E.A., h. J. Mitchell, Tetrahedron Letters (1968) 361
- 15) Elmoro, J., R. Jacquier, G. Tarrago, Tetrahedron Letters (1965), 4719

- 16) Eliel, E.L., Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966
- 17) Garn, P.D., D.Anthony, Analytic.Chem. 39 (1967), 1445
- 18) Gurowitz, W.D., M.A.Joseph, Tetrahedron Letters (1965)
4433
- 19) Hais, J.M., K.Macek, Handbuch der Papierchromatographie,
Fischer, Jena 1958, I, 758
- 20) Heiszwolf, G.J., H.Kloosterziel, Chem.Comm. 21 (1966),
767
- 21) Herr, M.E., F.W.Heyl, J.Amer.chem.Soc. 74 (1952), 3627
- 22) Heyl, F.W., M.E.Herr, J.Amer.chem.Soc. 75 (1953), 1918
- 23) Hill, C.M., R.A.Walker, M.E.Hill, J.Amer.chem.Soc.
73 (1951), 1663
- 24) Hirsch, H.von, Chem.Ber. 100 (1967), 1289
- 25) Hoffmann, E.G., G.Schomburg, Z.Elektrochem. 61 (1957)
1101
- 26) Hünig, S., Angew.Chem. 69 (1957), 729
- 27) Hünig, S., W.Baron, Chem.Ber. 90 (1957), 395, 403
- 28) Hünig, S., E.Benzing, E.Lücke, Chem.Ber. 90 (1957), 2833
- 29) Hünig, S., H.J.Buysch, H.Hoch, W.Lendele, Chem.Ber. 100
(1967), 3996
- 30) Hünig, S., E.Lücke, E.Benzing, Chem.Ber. 91 (1958), 129
- 31) Kaiser, R., Chromatographie in der Gasphase IV,
Bibliographisches Institut Mannheim 1965
- 32) Katz, T.J., R.Dessau, J.Amer.chem.Soc. 85 (1963), 2172
- 33) Lattes, A., M.Riviere, Compt.rend. C 262 (1966), 1797
- 34) Leonard, N.J., A.G.Cook, J.Amer.chem.Soc. 81 (1959), 5627
- 35) Leonard, N.J., V.W.Gash, J.Amer.chem.Soc. 76 (1954), 2781
- 36) Leonard, N.J., P.Hauck, J.Amer.chem.Soc. 79 (1957), 5279
- 37) Leonard, N.J., A.S.Hay, J.Amer.chem.Soc. 78 (1956), 1984

- 38) Leonard, N.J., A.S.Hay, R.W.Fulmer, V.W.Gash, J.Amer. chem.Soc. 77 (1955), 439
- 39) Leonard, N.J., W.J.Middleton, P.D.Thomas, D.Choudhury, J.org.Chemistry 21 (1956), 344
- 40) Leonard, N.J., L.A.Miller, P.D.Thomas, J.Amer.chem.Soc. 78 (1956), 3463
- 41) Leonard, N.J., P.D.Thomas, V.W.Gash, J.Amer.chem.Soc. 77 (1955), 1552
- 42) Lewis, J.W., P.P.Lynch, Proc.chem.Soc.(London) 1963, 19
- 43) Malhotra, S.K., F.Johnson, Tetrahedron Letters (1965), 4027
- 44) Mannich, C., H.Davidsen, Ber.dtsch.chem.Ges. 69 (1936), 2106
- 45) Mannich, C., E.Kniss, Ber.dtsch.chem.Ges. 74 (1941), 1629
- 46) Marconi, W., A.Mazzei, S.Cucinella, M.Greco, Ann.Chim. 55 (1965), 897
- 47) Meyer, K.H., H. Hopf, Ber.dtsch.chem.Ges. 54 (1921), 2277
- 48) Nöth, H., E.Wiberg, Fortsch.chem.Forsch. 8 (1967), 321
- 49) Opitz, G., Liebigs Ann.Chem. 650 (1961), 122
- 50) Opitz, G., A.Griesinger, Liebigs Ann.Chem. 665 (1963), 101
- 51) Opitz, G., A.Griesinger, H.W.Schubert, Liebigs.Ann.Chem. 665 (1963), 91
- 52) Opitz, G., H.Hellmann, H.Mildenberger, H.Suhr, Liebigs Ann.Chem. 649 (1961), 36
- 53) Opitz, G., H.Hellmann, H.W.Schubert, Liebigs Ann.Chem. 623 (1959), 112, 117
- 54) Opitz, G., W. Merz, Liebigs Ann.Chem. 652 (1962), 139
- 55) Opitz, G., H.Mildenberger, Angew.Chem. 72 (1960), 169
- 56) Opitz, G., H.Mildenberger, Liebigs Ann.Chem. 649 (1961), 26

- 57) Opitz, G., H.Mildenberger, H.Suhr, Liebigs Ann.Chem. 649 (1961), 47
- 58) Opitz, G., F.Zimmermann, Liebigs Ann.Chem. 662 (1963), 178
- 59) Patmore, E.L., H.Chafetz, J.org.Chemistry 32 (1967), 1254
- 60) Pearson, R.G., J.Amer.chem.Soc. 85 (1963), 3533
- 61) Pino, P., G.P.Lorenzi, J.org.Chemistry 31 (1966), 329
- 62) Richards, R.L., A.Thompson, J.Chem.Soc. (A) 1967, 1244
- 63) Sonsoulet, J., Z.Welvert, Bull.Soc.chim.France 29 (1962), 77
- 64) Saville, R., Angew.Chem. 79 (1967), 966
- 65) Schmidt, D.J., E.E.Flagg, Inorg.Chem. 6 (1967), 1262
- 66) Schomburg, G., E.G.Hoffmann, Z.Elektrochem. 61 (1957), 1110
- 67) Stamhuis, E.J., W. Maas, J.org.Chemistry 30 (1965), 2156, 2160
- 68) Stork, G., A.Brizzolara, H.Landesman, J.Szmuszkovicz, R.Terell, J.Amer.chem.Soc. 85 (1963), 207
- 69) Stork, G., G.Terell, J.Szmuszkovicz, J.Amer.chem.Soc. 76 (1954), 2029
- 70) Suhr, H., Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1965
- 71) Wiberg, E., Angew. Chem. 65 (1953), 16
- 72) Wiberg, E., M. Schmidt, Z.Naturforschg. 6b (1951), 458, 459, 460
- 73) Withe, W.A., H.Weingarten, J.org.Chemistry 32 (1967), 214
- 74) Witkop, B., J.B.Patrick, J.Amer.chem.Soc. 75 (1953), 4474
- 75) Wittig, P., R.Mayer, Z.Chem. 7 (1967), 306

- 76) Yurev, K. Yu., L.E.Aleksandrov, A.V.Arbatzkii,
V.M.Karataev, I.K.Korobitsyna, M.A.Fryanishnikova,
J.allg.Chem. (russ.), 19 (1949), 1730;
C.A. 44 (1950), 1482
- 77) Zakharkin, L.J., L.A.Savina, Izv.Akad.Nauk SSSR,
Ser.Khim. 1964, 1695; C. 1967, 13 - 1082
- 78) Ziegler, K., H.Froitzheim-Kühlhorn, Liebigs Ann.Chem.
589 (1954), 157

L e b e n s l a u f

Am 5. Mai 1939 wurde ich als Sohn des Fleischermeisters Oskar Kahler und seiner Ehefrau Marta, geb. Michel, in Barzdorf, Kreis Braunau/Sudetenland geboren. Unsere Evakuierung im Jahre 1945 brachte uns nach Mammendorf bei Magdeburg. Hier wurde ich im Oktober 1945 eingeschult und besuchte ab 1. September 1953 die Oberschule in Haldensleben, wo ich im Juli 1957 die Reifeprüfung ablegte. Nach meiner Übersiedlung in die Bundesrepublik absolvierte ich von Oktober 1957 bis März 1958 einen Ergänzungskurs für SBZ-Abiturienten in Hof/Saale und begann im Sommer-Semester 1958 das Chemie-Studium an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Im Februar 1964 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und führte die Diplom-Arbeit am Organischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Buchta aus. Seit August 1965 bin ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle am Anorganischen Institut I der Universität beauftragt. Im Mai 1966 heiratete ich Fräulein Dr. Heidi Kittenberg und habe seit Juli 1967 einen Sohn.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG - Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794